

APARECERA EN OCTUBRE

LA 2A. EDICION CORREGIDA Y AUMENTADA



QUIMICA ORGANICA



DE BREWSTER

1 tomo - Enc. Precio Aprox. \$ 200

*En Todas las Buenas Librerías
y en la*

EDITORIAL MEDICO - QUIRURGICA

DIAGONAL NORTE 615

T. E. 34 - 3470

Buenos Aires

EDITORIAL

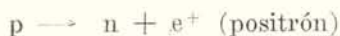
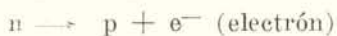
DESPUES del paréntesis de cuatro años reaparece nuevamente la revista **CHEMIA**, con el mismo y siempre renovado ánimo de ofrecer a nuestros compañeros los trabajos originales de destacados profesionales, muchos de ellos profesores y ex-profesores de la Facultad de Ciencias Exactas.

- Nuestros propósitos van encaminados hacia el logro de una publicación científica que, acorde con su jerarquía y al alcance de los estudiantes cumpla una función educativa, tratando de superar en parte las imperfecciones de nuestros planes de estudios.
- El deseo más ferviente y la voluntad más decidida, nos impulsan a dedicar nuestros esfuerzos a un trabajo que signifique la evolución constante y progresiva de la revista.

¿Qué son las reacciones termonucleares?

Por J. F. WESTERCAMP

Razones de carácter experimental y también teóricas, han conducido a admitir que los núcleos de los átomos están constituidos solamente por dos clases de partículas: **Los Protones**, H^1 (o también p) y los **neutrones**, n^1 . El índice superior a la derecha indica la masa A (en unidades atómicas, con $0=16.0000$) o mejor aún, el entero más próximo a la masa atómica; el subíndice izquierdo indica la carga positiva Z , en múltiplos de la carga del electrón. Se admite también que el protón y el neutrón no son sino dos **estados** de una misma partícula, el **nucleón**, y que difieren uno de otro en la posibilidad de tener carga, siendo posible la transformación mutua conforme al esquema:



Las fuerzas que mantienen unidas las partículas constituyentes de los núcleos, no pueden ser de naturaleza eléctrica, ya que de ser así, los protones —cargados positivamente— se repele-rían y destruirían la estabilidad nuclear; en cuanto a los neutrones, por carecer de carga no ejercen acciones eléctricas mutuas. Debe, pues, existir otro tipo de fuerzas cohesivas, que actúen tanto entre los neutrones como entre los proto-nes; tales son las llamadas “fuerzas nucleares”, que son de tipo cohesivo, de “corto alcance”, y que algunas teorías atribuyen a la existencia de un campo de fuerza llamado “mesónico” (o tam-bién, campo nuclear). Estas fuerzas tienden a mantener unidos los nucleones, y como son de tipo cohesivo, surgió la idea de asimilar un núcleo a una gota de líquido. En efecto, es sabido que en los líquidos, las moléculas se mantienen uni-das por fuerzas de cohesión y producen el fenó-meno de la tensión superficial en virtud del cual, las partículas próximas a la superficie quedan sometidas a la acción atractiva de las del seno del líquido; por consiguiente, resulta una ten-dencia general hacia la reducción, al mínimo, de las superficies libres; así se explica la forma esfé-rica de las gotas y por qué, cuando dos gotas son puestas en contacto, se reúnen en una sola. En efecto, un cálculo muy sencillo muestra que la superficie de una gota grande es menor que la suma de las superficies de dos gotas de tama-ño mitad, siendo la disminución como 2 : 1.59, o sea, un 20%. Por lo tanto, la “fisión” (parti-ción) de un núcleo en dos mitades, aumenta la energía superficial total; pero a su vez, la ener-gía eléctrica total disminuye, conforme al hecho conocido que la energía de una esfera cargada viene dada por el cuadrado de su carga dividida por el radio.

Considerando, pues, solamente las fuerzas de carácter cohesivo, parecería que los núcleos de-bieran ser cada vez más estables al aumentar el número de sus constituyentes; pero tal cosa no ocurre, debido a que entran en juego precisa-mente las fuerzas eléctricas, de repulsión.

Los estudios sobre la estabilidad de los núcleos, de Bohr y Wheeler, en 1939 condujeron a lo si-guiente: la inestabilidad respecto a la **fisión**, o sea, a la partición del núcleo, se inicia a partir de la mitad del sistema periódico de los elemen-tos (aproximadamente con la Plata); los núcleos más livianos son estables a la fisión, en el sen-tido de que las fuerzas de repulsión eléctrica de las partículas constituyentes son **menores** que las de tensión superficial.

Bohr y Wheeler calcularon el balance de ener-gía en el proceso de fisión del núcleo en dos mi-tades, y sus resultados se expresan por la curva

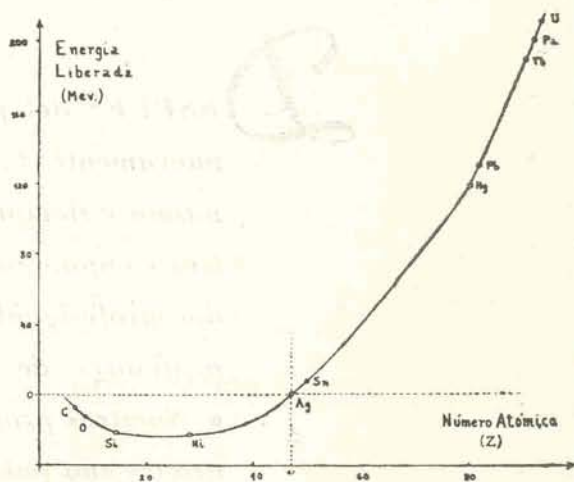


Fig. 1

de la fig. 1, donde en ordenadas figuran la libe-ración de energía en Mev y en abscisas, el nú-mero atómico Z (1 Mev = 1.000.000 de electrón-voltios = 1.60×10^{-6} ergios).

Por lo tanto: desde la plata en adelante, la fi-sión da lugar a la liberación de energía; y para los elementos inferiores a la plata en cambio es la **fusión** (o sea, la reunión de dos o más) la que conduce a la liberación de energía.

Pero esto no quiere decir que espontáneamen-te puedan producirse dichos procesos; los nú-cleos no son totalmente inestables (si así fuera, el universo estaría constituido por plata pura) sino que se encuentran en estados **metaestables**, y se necesita una cierta cantidad de “energía de activación” para producir la transformación. Los físicos han calculado dichas energías y, co-

mo era de esperarse, resultan ser muy elevadas. En el caso de los núcleos pesados, la energía de activación viene dada por la energía que debe darse a un núcleo metaestable a fin de producir la deformación crítica que conduzca a la fisión; y en el caso de los livianos, será la energía necesaria para poner en contacto dos núcleos, venciendo las repulsiones eléctricas, o sea, al producto de las respectivas cargas dividido por la distancia (la suma de sus radios). Ahora bien, los radios varían muy poco de un núcleo a otro, siendo proporcionales a la raíz cúbica del peso atómico; por lo tanto, lo importante es el producto de las cargas eléctricas; en consecuencia, las energías de activación aumentan rápidamente a lo largo del sistema periódico de los elementos. A modo de ejemplo, dicho factor es 1 para el choque de dos protones, 6 para carbono e hidrógeno, 64 para dos oxígenos, etc.

Los cálculos han conducido a que las condiciones más favorables para la fusión y para la fisión, se encuentran en los extremos de la tabla periódica, respectivamente; los casos más favorables corresponden al deuterio (isótopo pesado del hidrógeno) y al uranio 235 (isótopo liviano del uranio). Ambos son muy escasos en la tierra.

¿Cómo podrían producirse reacciones de fusión nuclear? Ya Rutherford, en 1919, consiguió transformar artificialmente elementos livianos sometiendo a la acción de proyectiles provenientes de sustancias radioactivas naturales; estos proyectiles eran las partículas alfa emitidas por diversas sustancias radiactivas. Posteriormente, en 1932, Cockroft y Walton construyeron un acelerador de partículas con el cual consiguieron acelerar protones, que resultaban más eficientes que las partículas alfa, debido a la circunstancia de tener la mitad de carga.

Usualmente, y a efectos de calcular procesos de choque o difusión de partículas con los núcleos, se representa a estos últimos con el modelo de las "barreras de potencial". La física clásica conducía a que, si un corpúsculo no poseía una energía superior a la altura de la barrera, no le sería posible atravesarla. La teoría cuántica se ha visto conducida a cambiar de punto de vista, y así ha surgido el concepto de "filtración cuántica", según el cual, aún cuando la partícula incidente tenga menor energía que la altura de la barrera, habrá una cierta probabilidad de que la atraviese. Además de este fenómeno, se presenta también el de "resonancia". Se ha encontrado experimentalmente que, al bombardear núcleos con partículas, se producen filtraciones para ciertas energías de estas últimas. Un ejemplo típico lo constituye el U 235, que es muy sensible a neutrones "térmicos" (o sea, neutrones con energías del orden de las energías moleculares en los gases, en condiciones ordinarias). Adviértase, sin embargo, que si bien el bombardeo en resonancia puede aumentar en miles de veces la probabilidad de desintegración, ese aumento de eficiencia se refiere solamente a la probabilidad de penetración después de pro-

ducida la colisión, y esta última ya es de por sí muy pequeña, como veremos.

Por medio de bombardeos con partículas aceleradas se han realizado gran número de reacciones de transmutación artificial de elementos. La primera fué la del Li, con protones, que produjo partículas alfa más 17 Mev de energía y que se esquematiza:



Es decir, se liberan 17 Mev por cada átomo de Li transformado.

Por medio de los aceleradores ha sido posible obtener haces rápidos de proyectiles atómicos, con intensidades del orden de 10^{15} partículas por segundo, lo que equivale a $10^{15} \times 1.60 \cdot 10^{-24} = 10^{-9}$ g/seg. Esto indica que, para transformar un gramo de materia en proyectiles atómicos, un ciclotrón debería trabajar 30 años seguidos. Se advierte, pues, que el procedimiento no conviene por razones prácticas.

Pero hay otra dificultad: los núcleos atómicos tienen radios del orden de 10^{-12} cm.; el de los átomos, por su parte, es del orden de 10^{-8} cm. (10.000 veces mayores); por lo tanto, el área del núcleo es 100 millones de veces menor que la de su envoltura. En consecuencia, las probabilidades de choque contra los núcleos son muy pequeñas y solamente un proyectil entre miles chocará antes de ser "frenado" por la envoltura electrónica. Se puede superar la dificultad del frenado empleando neutrones en lugar de partículas cargadas, los cuales, debido a su falta de carga eléctrica, atraviesan las capas de electrones sin pérdida de energía y que, al chocar con los núcleos, no están sometidos a fuerza repulsiva alguna. El inconveniente, sin embargo, está en que los neutrones libres no existen naturalmente, salvo en los rayos cósmicos, pero en esta forma no se pueden controlar — sino que deben ser expulsados de los núcleos mediante bombardeo con protones o partículas alfa; además, son inestables y al cabo de menos de media hora se desintegran emitiendo un electrón y un protón.

Nos queda ahora otra posibilidad: la de las **reacciones termonucleares**, o sea, aquellas reacciones nucleares producidas como consecuencia de violentos choques nucleares resultantes del movimiento **térmico** en materiales calentados a temperaturas suficientemente elevadas. Por ejemplo, la reacción arriba citada del Li con H dando dos núcleos de He (partículas alfa), puede todavía observarse cuando la energía del protón incidente es de apenas 8 Kev. Ahora bien: a 20 millones de grados, la energía cinética media del movimiento térmico es de 1,7 Kev. La persistencia de los choques dará lugar, pues, a reacciones termonucleares, que se producirán con más eficiencia que en el proceso de bombardeo con partículas realizado en el laboratorio. Más aún: de esperarse que tales reacciones termonucleares ocurran, entre Li e H, a temperaturas considerablemente inferiores a aquella, pues la densidad efectiva de los haces bombardeantes "iso-

trópicos" es comparable a la densidad del material utilizado. Es decir: al comparar los procesos termonucleares con los experimentos de bombardeo con partículas, debe tenerse en cuenta que, en aquéllos las transformaciones se deben, no a las partículas que poseen la energía media del movimiento térmico, sino a la porción de partículas más rápidas que existen normalmente en todo gas. En efecto, se sabe que en las partículas de un gas, existe cierta **distribución de velocidades**, llamada distribución de Maxwell (Curva I), lo cual significa que pueden existir

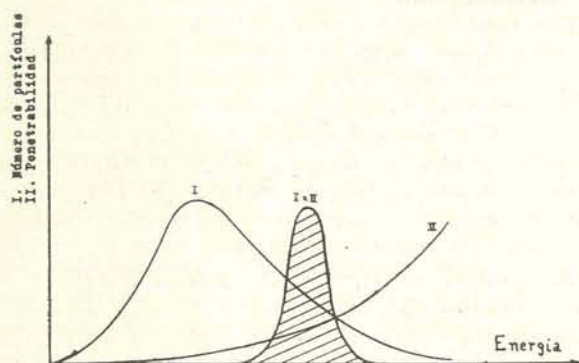
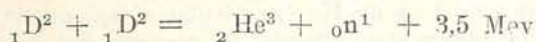


Fig. 2

velocidades anormalmente grandes y pequeñas, aunque el número de tales partículas sea pequeño con respecto al de las que tienen velocidad media. No obstante, aunque sean pocas, las partículas de alta energía pueden ser de importancia para el balance total de la reacción. La curva II da el "poder de desintegración", o sea, la capacidad de atravesar las barreras nucleares de las partículas, en función de las energías y ha sido calculado teóricamente y comprobada por la experiencia. Combinando ambas curvas, se ha obtenido una expresión que relacione la proporción de desintegración con la temperatura de la mezcla y los números atómicos de los elementos que intervienen (Curva I x II). Se advierte que esta curva alcanza un agudo máximo, para cierta energía E_m que se encuentra más arriba de la energía media correspondiente a una dada temperatura del gas.

Como resultado de estos estudios, se ha encontrado, hace ya 25 años, que la reacción nuclear más conveniente es entre **deutrones** (${}_1D^2$), o sea, entre núcleos de deuterio (isótopo pesado del Hidrógeno, de masa 2):



y donde se forma el isótopo liviano del He y un neutrón. Esta reacción se ha estudiado **experimentalmente** y con los datos obtenidos, se ha ido a la fórmula teórica para las reacciones termonucleares, calculándose los diversos rendimientos esperables de energía atómica a distintas temperaturas. Como cada proceso individual desarrolla 3,5 Mev, o sea $1,3 \times 10^{-13}$ cal, se puede calcular la velocidad de producción de energía termuclear (fig. 3) donde se supone que el

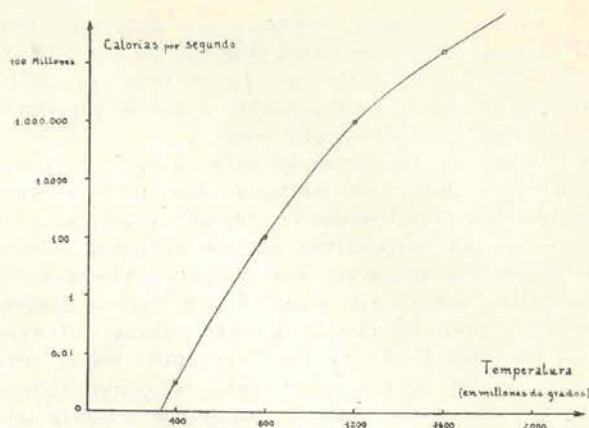


Fig. 3

deuterio está altamente comprimido, con densidad comparable a la del agua. A menos de varios cientos de miles de grados, no hay liberación apreciable de energía; a ochocientos mil grados, se liberarían 100.000 cal/seg. por gramo, o sea unos 400 watts. A 1.200.000 grados, 1 gr. de deuterio daría un rendimiento de 1 millón de cal/seg., o sea, unos 4 mil kilowatt; pero un gramo de deuterio sólo alcanzaría para 6 horas. Y a más alta temperatura, la reacción se produciría con tal velocidad, que sería **explosiva**.

Un gramo de mezcla de 7 partes de Li y 1 de H producirá, transformado **totalmente** en He, $2,2 \cdot 10^{18}$ erg. A varios miles de grados, la reacción tardaría miles de millones de años; pero a un millón de grados, ya la reacción podría manifestarse con potencia suficiente para hacer funcionar el motor de un automóvil, y a 20 millones de grados, la reacción sería prácticamente **explosiva, y se produciría en pocos segundos**.

A la misma temperatura, el H y el Cl, en cambio, tardarían 10^{25} años para transformarse la mitad de la mezcla; el plomo por su parte, requeriría 10^{250} años. En cuanto a las partículas alfa térmicas, no podrían utilizarse a menos de 50 millones de grados; a menor temperatura serían ineficaces para producir reacciones termonucleares.

El problema está entonces en producir temperaturas de varios cientos de miles de grados, o aún de millones de grados. Pero este dato es **insuficiente** para plantear correctamente el problema: hay que saber también cuál es la cantidad de partículas que quiere llevarse a esa temperatura. Si se tratara de una reacción de tipo catalítico, es decir, que para producirla fuera suficiente excitarla con unas pocas partículas de alta velocidad, la cosa resultaría sencilla. Incluso a temperatura ambiente existen en un gas moléculas extra-rápidas, cuya velocidad es igual a la velocidad media en un gas a 1 millón de grados, por ejemplo; pero su **proporción** es ínfima. Si alcanzaran, no habría problema. Muchos se preguntarán por qué entonces las reacciones termonucleares no se producen espontáneamente. La triste realidad es que hace falta una densidad muy apreciable de partículas de alta velo-

edad para producir la termodifusión, lo cual significa que hace falta mantener una buena cantidad de gas a altísima temperatura, y entonces el problema se duplica: 1) ¿Cómo calentar al millón de grados, digamos, una masa apreciable de gas? y 2) ¿En qué recipiente u horno contener ese material?

El primer problema parece prácticamente insoluble. Se ha intentado conseguir altas temperaturas por medio de descargas eléctricas en hilos metálicos delgados y así se han conseguido temperaturas "de color" del orden de los 25.000° C durante intervalos brevísimos de tiempo, pues el conductor se "vaporiza" casi instantáneamente. Además, el problema de conseguir elevadísimas tensiones y también elevadísimas intensidades de corriente, es prácticamente insoluble. En cuanto al segundo problema, basta recordar que el tungsteno, material sumamente resistente, funde a 3370° C y se evapora a 5900° C, es decir, a 100 veces menor temperatura que la necesaria para la reacción termonuclear del caso más favorable (Deuterio).

No obstante, reacciones termonucleares parece que se producen en el sol y en las estrellas: ese parece ser el origen de la energía estelar.

de que se trate de una masa gaseosa, valores que resultan ser respectivamente 20 millones de grados y 160 mil millones de atmósferas. Y aquella parece ser también la temperatura del centro de casi todas las estrellas, o por lo menos, de ese orden de magnitud. Este curioso hecho parece deberse a un tipo particular de reacción nuclear la reacción "estelar", que **no** es la del deuterio. En efecto, si fuera la del deuterio, resultaría que a varios cientos de miles de grados, como hemos visto, la reacción tardaría 6 horas, de manera que, a la temperatura del sol, se habría producido en forma explosiva (de existir deuterio). Tampoco debe ser la reacción hidrógeno-litio, pues también duraría apenas algunos segundos; hidrógeno y oxígeno tampoco puede ser, pues entonces la reacción sería muy lenta. Todo esto se basa en cálculos hechos fundamentalmente por Bethe, (*) quien fué llevado por esta razón, a formular la teoría del "ciclo del C — N", también llamado ciclo de Bethe. La idea fundamental es la siguiente: los núcleos de C y N intervienen desempeñando un papel preponderante y con la característica de que, al final del proceso, se **regeneran**. Esquemáticamente, el proceso es:

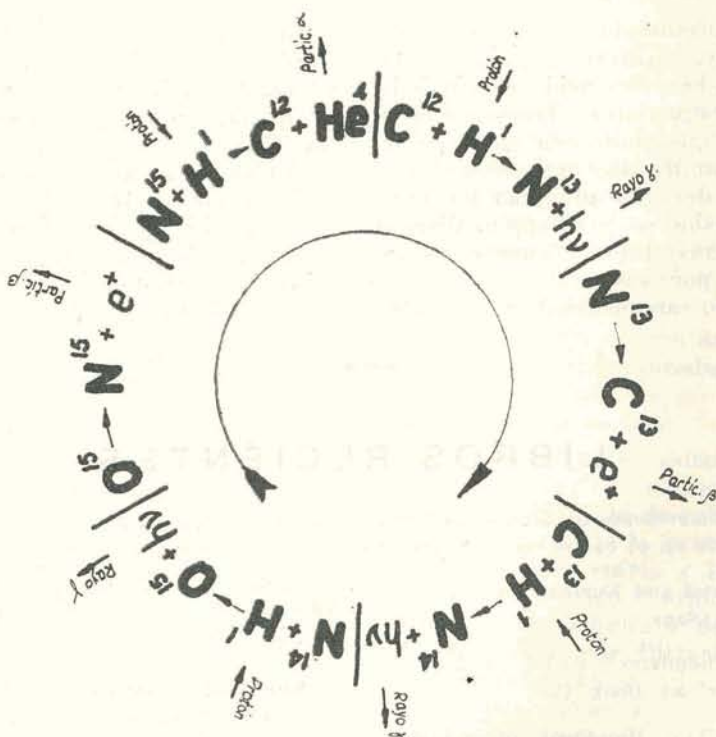


Fig. 4

Sabemos que la temperatura de la superficie del sol es de unos 6000° C, pero que, conforme vamos penetrando en el cuerpo solar, la temperatura aumenta continuamente. Con los datos de la temperatura y la presión de la superficie, se ha podido calcular cuál debe ser el valor de ambas magnitudes en el centro, en la hipótesis

Cuatro protones son capturados progresivamente por un núcleo de carbono y son reemitidos al final del ciclo; como dos de ellos, entre tanto, se han transformado en **neutrones** (por emisión de positrones), resulta que, en realidad,

(*) E independientemente también v. Weizsacker.

lo que se emite es una partícula alfa, o sea, núcleos de helio. Al final, reaparece el carbono y su papel es similar al de un catalizador químico. Lo mismo ocurre con el nitrógeno.

La reacción estelar se reduce, pues, a la transformación de hidrógeno en helio y perdurará mientras quede hidrógeno en la estrella. Ahora bien, se sabe que el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, y que forma la tercera parte de la materia estelar. En el caso del sol, se calcula que en los dos o tres mil millones de años de existencia que lleva, sólo se ha consumido una pequeña porción de su energía y que puede continuar por lo menos por diez mil millones de años más. El ciclo del carbono tarda 5 millones de años en producirse, a pesar de las elevadas temperaturas y presiones reinantes en el interior del sol. Se desprende en consecuencia, que con las presiones obtenibles en la tierra, la reacción sería aún más lenta.

Surge ahora la pregunta: ¿Habría radiactividad en sitios próximos a donde se producen reacciones termonucleares? Conviene tener presente lo siguiente. A las elevadas temperaturas a que ellas se producen, los materiales se han reducido prácticamente a gases de núcleos desnudos y de electrones libres. Además deben producirse rayos gamma en gran cantidad, debido a los continuos saltos de las partículas nucleares de niveles excitados a inferiores; a su vez, los neutrones libres al chocar con los materiales circundantes, con gran probabilidad los volverán radiactivos. Rayos X y radiaciones ultravioleta deben producirse, pero no en la masa gaseosa, sino provenientes de los átomos de los materiales que constituyen el horno, ya que sabemos que los rayos X y las radiaciones ultravioleta provienen de saltos electrónicos en los átomos. En resumen, es muy probable que deba existir radiactividad en tal lugar. Los métodos para detectarla son bien conocidos.

Descubrimiento de los elementos 99 y 100

Investigaciones realizadas en el Radiation Laboratory de Berkeley, California, y en la pila de Argonne, Chicago, han conducido a grupos independientes de investigadores al descubrimiento del elemento 100, que junto con el 99 constituyen los elementos artificiales más recientes.

El 25 de Febrero del año en curso los Dres. Harvey, Thompson, Ghiorso y Choppin, discípulos del Dr. Seaborg investigador americano ampliamente conocido por sus trabajos sobre los elementos artificiales, anunciaron el descubri-

miento de un elemento de peso atómico aproximado 254 y número atómico 100, producido en el reactor atómico de Arco, Idaho. Un mes antes se había anunciado el descubrimiento del elemento 99.

Ambos elementos carecen todavía de nombre, y junto con el Berkelio y el Californio constituyen una brillante confirmación de las ideas que enunciara hace varios años el Dr. Seaborg, previendo la existencia de elementos más pesados que el 96 (Curio).

LIBROS RECIENTES

Han aparecido en fecha reciente los siguientes libros y publicaciones de interés en el campo de la Química:

Segré. — "Experimental and Nuclear Physics". Vol. I y II (1953). Wiley y Sons.

Lucas. — "Organic Chemistry", 2ª Ed. (1953), 760 págs. (7 dólares). American Book Co.

Schefflan-Jacobs. — "The Handbook of Solvents" (1953), 728 págs. (10 dólares). Van Nostrand.

Siggia. — "Quantitative Organic Analysis via functional groups.", 227 págs. (1954), \$ 100 P. del Libro.

Harrow y Mazur. — "Biochemistry", 563 págs. (6,50 dólares). W. B. Saunders Co.

Felsing. — "General Chemistry", 558 págs. (5,50 dólares). Mc Graw Hill Book Co.

Pollard-Mc Omie. — "Chromatographic Methods of

Inorganic Analysis", 192 págs. (5,50 dólares), 1953 Academic Press Inc.

Reports on the Progress of Applied Chemistry. V. 37. (S. Ch. I.). 983 págs., 1952, (6,50 dólares. Interscience Publishers.

Khollthoff y Sandell. — "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 3ª Ed., 759 págs. (6,50 dólares). Mc Millan Co.

Charlot. — "Método Nuevo de Análisis Cualitativo", 1953. Ed. Aguilar.

Halpern. — "La regla de cálculo logarítmica". T. I. 1954 (\$ 22). P. del Libro.

Vitoria. — "Prácticas Químicas para Cátedras y Laboratorios", 1954 (\$ 115). P. del Libro.

W. Ketelaar. — "Chemical Constitution", 1953 (\$ 120). Librería del Colegio.

COLESTEROL:

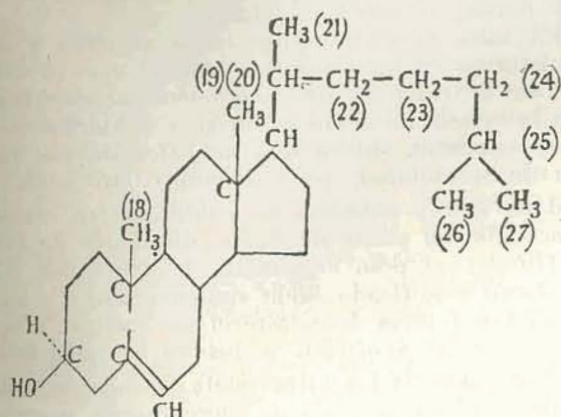
NOTAS SOBRE SU PREPARACION Y PROPIEDADES

Por Edgar S. Lower

(Este artículo ha sido facilitado gentilmente por el Servicio Cultural de la Embajada Británica)

PREPARACION

El colesterol constituye un alcohol monovalente no saturado y ópticamente activo. Tal como se representa en la fórmula adjunta, posee una cadena lateral de ocho átomos de carbono, completamente saturada, una doble ligadura en el carbono 5 y un grupo oxhidrilo en el carbono 3. Al-



gunas de las características más importantes de la molécula son consecuencia de estos tres factores y es asimismo la alteración de éstos la que da origen a diferencias en las propiedades fisiológicas del compuesto.

Se encuentra en la fracción insaponificable de aceites y grasas animales y de algunas ceras y, como éster, forma el constituyente más abundante de la fracción insaponificable de la grasa de lana. Se encuentra también en los cálculos biliares, bilis, encéfalo, sangre, tejido nervioso, médula espinal, glándulas suprarrenales y aceites de hígado de pescado, existiendo asimismo en proporción elevada en la yema de huevo.

En Gran Bretaña, la mayor parte del colesterol producido en escala comercial, se extrae de los alcoholes de las ceras que constituyen el porcentaje más importante de la fracción insaponificable de la grasa de lana, mientras que en los Estados Unidos, la producción se basa principalmente en la extracción del colesterol contenido en la médula espinal de reses.

En uno de los procedimientos recientemente desarrollados para la extracción del colesterol contenido en la grasa de lana, el agnosterol y lanosterol se separan de los alcoholes de las ceras por cristalización en una mezcla de benceno y metanol, en tanto que las demás impurezas se extraen por cristalización selectiva en ácido acético a 30-35° C.

Otro moderno método aplica la propiedad del colesterol de formar compuestos de adición lábiles con una variedad de productos químicos, como ser etanol, metanol, benceno, agua, aldoximas, cetoximas y dialquil-cetoximas, ácido perclórico, ácido hexafluorofosfórico, cloruro de calcio, cloruro de manganeso, lecitina, alcohol cetílico, monoestearato de glicerilo, isopropanol, isobutanol, pentanol y furfural.

De acuerdo a este procedimiento, la fracción de alcoholes de las ceras extraída de la grasa de lana se disuelve en etanol; a la solución así formada se agrega una solución de cloruro de calcio en etanol y la mezcla se deja estacionar durante 24 horas a temperatura ambiente. Seguidamente, se añade acetona y luego de separarlo, el compuesto de adición precipitado se descompone por agregado de agua. En vez de cloruro de calcio, puede utilizarse asimismo ácido succínico.

Otro importante método de fabricación se basa en la formación de compuestos de adición entre el colesterol y el ácido oxálico. Los alcoholes de las ceras se disuelven en dicloroetileno y se agrega ácido oxálico a la solución. Luego de quedar en reposo durante 12 horas, el compuesto de adición puede ser separado por filtración; la descomposición en colesterol y ácido oxálico se logra por simple tratamiento con agua.

La urea constituye otro de los agentes complementarios actualmente utilizados para la separación del colesterol contenido en la fracción de alcoholes de la grasa de lana.

Merece mencionarse asimismo el procedimiento de fabricación de colesterol basado en la formación del clorhidrato de colesterol, según el cual la mencionada materia prima se disuelve en dicloroetileno y se enfría a 10°C. A continuación, se hace pasar ácido clorhídrico gaseoso por la solución y el clorhidrato de colesterol así formado se separa por filtración. Los clorhidratos de agnosterol y lanosterol son separados por una nueva cristalización en dicloroetileno, mientras que el clorhidrato de colesterol se descompone con una solución de hidróxido de sodio, que pone en libertad al esterol.

También es factible preparar el colesterol a partir de los alcoholes de elevado peso molecular contenidos en la grasa de lana efectuando primeramente una extracción del agnosterol y lanosterol con metanol caliente; el colesterol bruto precipita por enfriamiento de la solución, en tanto que los dos triterpenoles mencionados per-

manecen solubles. El material se disuelve seguidamente en acetato de etilo, del cual se separan primero los alcoholes alifáticos, seguidos por el colesterol.

Por otra parte, también se aplicó el procedimiento Soxhlet a la preparación de colesterol partiendo de grasa de lana. Como es bien sabido, el método consiste en disolver el material en un solvente a presión para disminuir luego gradualmente la presión ejercida, lo cual da lugar a la precipitación selectiva de los diversos componentes de la grasa de lana.

Asimismo se ha propuesto aplicar métodos cromatográficos para extraer el colesterol contenido en aceites de hígado de pescado.

En la preparación del colesterol a partir de médula espinal de reses, se procede en primer término a saponificar el tejido mediante hidróxido de calcio; por lo general, la operación se realiza en autoclave. La masa saponificada se trata entonces con dicloroetileno que disuelve al colesterol junto con algunas impurezas que precipitan cuando la solución se enfría; por último, el solvente se expulsa por destilación, obteniéndose el colesterol cristalizado.

En variante, el colesterol puede ser extraído directamente mediante dicloroetileno, sin saponificación previa de la médula; existe asimismo un proceso basado en la extracción mediante dicloroetileno en aparatos extractores continuos.

El colesterol puede extraerse del tejido encefálico mezclando éste con sulfato de calcio anhidro, pulverizando la masa sólida resultante y extrayendo el colesterol con éter. Por último, cabe señalar que el dihidroabietato de sodio y determinadas saponinas tienen la propiedad de poner en libertad el colesterol unido a las proteínas del suero, posibilitando así su extracción mediante éter.

PROPIEDADES QUÍMICAS Y FÍSICAS

Cuando el colesterol cristaliza de solventes acuosos, retiene una molécula de agua, la que pierde gradualmente por exposición al aire o por calentamiento.

La forma cristalina del colesterol depende evidentemente del solvente utilizado, pero al precipitar de una solución en etanol absoluto, se

presenta como cristales rómbicos del sistema triclínico ("Oils, Fats and Waxes", Fryer & Weston — Cambridge, 1920).

El colesterol puede ser destilado a presión reducida sin sufrir alteración y sublimado a presión normal a 200°C, pero experimenta una descomposición al exponerse a temperaturas más elevadas. Tal es así que el calentamiento de colesterol impuro a 300-320°C —en presencia de los catalizadores habitualmente contenidos en el compuesto comercial— provoca el desprendimiento de hidrógeno. Por calentamiento durante una hora a 350°C se forma un producto fuertemente dextrógiro.

Cuando el colesterol se expone a la luz solar y, en particular, a la de longitud de onda comprendida entre 2260 y 3350 Å, adquiere cierta fotoactividad siempre que no se excluya el aire o el oxígeno y emite radiaciones de 3533 - 3572 Å que ionizan el aire circundante.

En tales condiciones, se torna amarillo y se transforma en un producto resinoso amorfo que no da la reacción de coloración característica con la mezcla de ácido sulfúrico y anhídrido acético; asimismo, sufren una modificación sus datos de solubilidad, pues disminuye su solubilidad en éter y aumenta su solubilidad en etanol y acetona. Su punto de fusión disminuye de 145 a 110°C y el peso molecular, de 386 a 268. El producto modificado suele contener hidroxicoesterol. Los ésteres de colesterol son también afectados por la exposición a los rayos luminosos. Por su parte, la luz ultravioleta filtrada de 3360 Å de longitud de onda no ejerce acción aparente sobre el colesterol, el que tampoco es afectado cuando se expone a la luz solar encerrado en recipientes conteniendo una atmósfera de dióxido de carbono.

Cuando el colesterol disuelto en tetracloruro de carbono se calienta en presencia de ciertas tierras decolorantes, sufre una eterificación: por calentamiento más prolongado, se polimeriza, dando un producto resinoso. Las soluciones de colesterol en tolueno calentadas a reflujo con tierras decolorantes adquieren fluorescencia y se tornan resinosas.

En la tabla I se ennumeran las principales constantes físicas del colesterol puro.

Tabla I — Principales características del colesterol

Fórmula	C ₂₇ H ₄₅ OH
Peso molecular	386,64
Cenizas	insignificante
Índice de acetoilo	135,5
Constante dieléctrica	5,4
Índice de iodo	68,3
Punto de fusión	145/8°C
Peso específico	1,052—1,053
Poder rotatorio específico en cloroformo ...	[α] _D ²⁰ = -31,22°
Poder rotatorio específico en éter	[α] _D ²⁰ = -31,61°
Substancia volátil	insignificante
Momento Dipolar	1,99

Calor de combustión por mol	
(a volumen constante)	3984,6
(a presión constante)	3991,3
Calor de combustión específico	10300
Tensión interfacial (en solución de	
aceite al 1%, de 74° Redwood)	0,735
Susceptibilidad magnética por g ($\times 10^6$)	5,6 dinas cm
Fluorescencia en luz ultravioleta filtrada	5,6 dinas-cm ¹
Punto isoeléctrico aprox.	pH3

Solubilidad

Las cifras referentes a la solubilidad del colesterol aparecidas en la literatura son a veces muy contradictorias y si bien el producto es por lo general considerado como insoluble en agua, un trabajo cita una solubilidad de 0,26% a 25°C. A esta misma temperatura, es soluble en la proporción de 1,9 y 1,1% en alcohol absoluto y de 96°, respectivamente. Su solubilidad en alcohol etílico es aumentada por la presencia de lecitina, ácido tánico, tanatos, jabones, aceites sulfonados, otros alcoholes alifáticos y cicloalifáticos, trietanol-amina y acetato de etilo.

Se disuelve ligeramente en jabones y en sus propios productos de oxidación (derivados ácidos de elevado peso molecular), siendo además soluble en la mayoría de los aceites, grasas, ceras y alquil-aminas. Entre otros solventes útiles en determinadas aplicaciones, pueden citarse los salicilatos de metilo y de amilo, así como el alcohol bencílico, señalándose asimismo que es soluble en paraldehído (Biochem. J., 18, 948, 1928).

Las soluciones de colesterol en alquilaminas pueden ser diluídas en grado apreciable con agua sin que ello provoque la precipitación del estero. El compuesto se combina con algunas aminas tales como la trietilamina. Se señala que las soluciones alcalinas provocan cierta modificación del colesterol (Biochem. J., 18, 948, 1928). disminuye la constante dieléctrica del solvente, los puros aumenta regularmente a medida que disminuye la constante dieléctrica del solvente. pero esta propiedad no es aditiva para mezclas de solventes. Tal es así que la solubilidad disminuye marcadamente en mezclas de alcohol/agua o dioxano/agua, en tanto que aumenta en mezclas de dioxano/benceno, benceno/hexano, benceno/etanol, etanol/hexano y hexano/dioxano, alcanzando el valor máximo a la proporción señalada en la tabla II.

Tabla II — Solubilidad del colesterol en mezclas de solventes

Solvente (porcientos en peso)	Cantidad de colesterol disuelto a 20°C	
Dioxano en benceno 45:55	19 g	
Benceno en hexano 24:76	22 g	
Benceno en etanol 18:82	33 g	
Etanol en hexano 43:57	24 g	
Hexano en dioxano 40:60	33 g	

Las soluciones acuosas límpidas de colesterol

pueden ser obtenidas tratándolo con soluciones acuosas de diversos éteres alifáticos del polietilenglicol. Por ejemplo, resulta factible preparar soluciones límpidas por calentamiento de 1% de colesterol, 2,5% de oleato de colesterol y 6% del éter oleílico del polietilenglicol. También los alquil-sulfatos poseen la propiedad de favorecer la solubilización del colesterol en agua.

Otro método para disolver el estero consiste en preparar primeramente una solución del mismo en un hidrocarburo halogenado y agregar seguidamente un alcohol monovalente de bajo peso molecular, como ser propanol.

La bilis disuelve también al colesterol y ésteres de colesterol, siendo el ácido desoxicólico uno de sus mejores solventes. Los estudios de la solubilidad del colesterol en soluciones de sales de ácidos biliares han revelado que para disolver una parte de colesterol, se requieren 80 partes de colato, glicocolato o taurocolato de sodio o 50 partes de antropodesoxicolato de sodio.

Una solución de 6,95% de glicocolato de sodio y 2,35% de taurocolato de sodio disuelve 0,185% de colesterol, pero esta cifra puede incrementarse apreciablemente por agregado de 1,2% de jabón de aceite de almendras. La solubilidad en solución de oleato de sodio es similar a la determinada para el desoxicolato de sodio, pero cuando ambos compuestos se encuentren presentes en la concentración 0,1 N, la solubilidad del colesterol aumenta al doble. La presencia de lecitina aumenta asimismo la solubilidad en solución de desoxicolato de sodio.

A la temperatura de 80°C, 20 partes de colesterol son solubles en 80 partes de cera de abejas, cerasina o blanco de ballena. La solubilidad en manteca de cacao y en ácido esteárico es de 10 y 25 partes, respectivamente. Las soluciones sólidas de colesterol pueden obtenerse en compuestos de punto de fusión más elevado, como ser las naftil-aminas y el naftaleno.

Al estado fundido, el colesterol es parcialmente miscible con el nitrato de amonio, formando una mezcla eutéctica que hierve a 144°C y contiene 97% de colesterol. Se han publicado datos referentes a la solubilidad en amoníaco líquido entre -38 y 49°C. Entre estos dos límites, la solubilidad varía entre cifras insignificantes y 0,545%.

Soluciones coloidales

La mayoría de las muestras de colesterol comercial forma fácilmente soluciones coloidales al

verter en agua sus soluciones alcohólicas, en tanto que las soluciones de colesterol altamente purificadas son sumamente inestables y coagulan poco tiempo después de su preparación, aún en concentraciones tan bajas como 2%.

La preparación de soluciones coloidales sólo puede llevarse a cabo en presencia de agentes protectores, estimándose que las impurezas presentes en el colesterol comercial desempeñan función de estabilizadores de las soluciones coloidales, aún cuando la concentración de éstas alcanza valores del orden de 8 a 10%. Con todo, la naturaleza de los solventes inicialmente utilizados, la temperatura y la velocidad de agitación constituyen factores que revisten primordial importancia en la obtención de soluciones coloidales estables y se considera que 18% representa la concentración máxima alcanzable.

La preparación de estas soluciones —de carácter hidrófilo y de partículas electronegativamente cargadas— puede realizarse de acuerdo al siguiente ejemplo tipo: un gramo de colesterol se disuelve en 100 ml de etanol suavemente calentado y 5 ml de tal solución se dispersan en el seno de 80 ml de agua destilada, preferentemente calentada a 65°C. En tales condiciones, el agua adquiere una ligera opalescencia. En vez de etanol puede utilizarse acetona y muchos otros solventes similares y en caso de necesidad, es factible expulsar el solvente de la solución coloidal hirviendo a ésta por poco tiempo.

Al utilizar soluciones de jabones sódicos en vez del agua pura, la dispersión se realiza con mayor rapidez y en el caso particular de emplear soluciones de ricinoleato de sodio, la dispersión se logra en menor tiempo aún y la estabilidad de la solución coloidal se mantiene durante varios días.

También se prepararon soluciones coloidales de colesterol disolviendo en primer término 24 g de lecitina en 100 ml de etanol y agregando seguidamente 8 g de colesterol, 7 g de palmitato de colesterilo e igual cantidad del éster oléico; estos tres compuestos se han de disolver previamente en 1000 ml de acetona. La solución se inyecta luego en agua y los solventes se eliminan por calentamiento.

Los ensayos de estabilidad de soluciones coloidales de colesterol en presencia de varias sales

inorgánicas, proteínas, etc. han demostrado que la naturaleza del solvente reviste menor importancia que el pH, que constituye el principal factor estabilizador. Las suspensiones de colesterol flocculan a un pH comprendido entre 2.4 y 5.0, aumentando la estabilidad en soluciones menos ácidas. Los agentes tensoactivos acortan el tiempo de flocculación.

La acción coagulante de los cationes disminuye en el siguiente orden: potasio, sodio, amonio, litio, magnesio, calcio, bario, aluminio, hierro, en tanto que el orden de los aniones es el siguiente: sulfato, fluoruro, cloruro, nitrato, bromuro, cianuro, ioduro y carbonato (Biochem. 26, 118, 1932).

La lista de los agentes estabilizadores de las soluciones coloidales incluye entre otras sustancias a la lecitina, ácidos biliares y albúminas. Las soluciones de albúmina de 0.5 a 5% son capaces de estabilizar soluciones coloidales de colesterol de hasta 12% de concentración. La gelatina ejerce su acción protectora —siempre que esté presente en cantidad suficiente— por formación de una capa monomolecular en la interfase entre la partícula y el medio. La presencia de colesterol favorece la imbibición de la gelatina (Proc. Roy. Soc. (Edin.) 45 71, 1925).

Otras sustancias estabilizan el colesterol en soluciones coloidales por formación de complejos lábiles con el esteroide. Los ésteres de colesterol, de carácter hidrófobo, también actúan de coloides protectores frente a las soluciones de colesterol.

Las soluciones coloidales de colesterol poseen fuerte poder reductor y reducen rápidamente los ferricianuros en presencia de aire, pero por otro lado, manifiestan propiedades oxidantes frente a determinadas diaminas y naftoles. Por otra parte, el colesterol mismo es fácilmente oxidado cuando se encuentra bajo forma de solución coloidal. A 85°C, sólo queda sin modificar 20% del colesterol al cabo de dos horas de burbujeo de aire. Entre los principales productos de oxidación así formados se cuentan el 7-ceto-colesterol y el alfa 7-hidroxicolesterol.

Para terminar con esta enumeración de las principales propiedades de las soluciones coloidales de colesterol, cabe señalar que éstas difunden por membranas semi-permeables, registrándose el máximo de difusión a pH 7.8.

Primer Contacto con la Industria

ARIEL H. GUERRERO:

Estas palabras son el contenido de la disertación pronunciada en 1949 con el auspicio de la Asociación Química Argentina, y su extracto se publicó en Industria y Química. Han transcurrido cinco años, lapso en que las ideas han mantenido actualidad, mientras en algunos aspectos adquieren valor de diagnóstico.

La Asociación Química Argentina ha tenido la intención de llevar a la tribuna la palabra de uno de los integrantes del grupo de "egresados jóvenes", grupo indefinido pero real. Cuando hablamos de ellos nos referimos a quienes la Universidad lanza a la vida y abandona a su destino con un diploma bajo el brazo y los bolsillos llenos de esperanzas... Ese gesto indiferente es retribuido con creces, pues, salvo aquéllos que continúan la carrera docente, la mayoría se desvincula y no vuelve jamás a pisar, no digamos sus aulas, ¡ni sus corredores!

El divorcio entre lo académico y lo no académico tiene relación con las dos categorías del trabajo: intelectual y manual. Atribuimos a los griegos, por falta de otros antecedentes, el origen filosófico de la posición de predominio aristocrático de la mente sobre lo físico, y aún sobre lo emocional. Con esto los hacemos responsables, en parte por lo menos, de una característica muy común en nuestros técnicos: la falta de confianza en su capacidad práctica, que se refleja multiplicada muchas veces, en la actitud del industrial. Un sano equilibrio de partes iguales entre lo intelectual y lo manual es, además de salomónico, la inevitable consecuencia de la labor del químico universitario, tan cercano al área de especulación como al experimento de laboratorio y planta: teoría y práctica son nuestras herramientas ineludibles.

Quiero definir la situación que imagino al hablar del primer contacto del egresado con la industria, cuando obtiene su primer empleo. Personajes: el industrial y el técnico universitario. Lugar: la fábrica. Época: seis meses iniciales, período en que se concentran las primeras impresiones. ¿Cuáles son? En dos frases creo resumir las reflexiones de uno y otro:

El industrial: "No es un hombre de fábrica".

El técnico: "En la universidad no me enseñaron esto..."

¿En qué se basa el industrial para pensar así? Veamos lo que ha de exigir del técnico universitario. Si se trata de una fábrica chica, deseará que se ocupe de mil y una funciones: dirección de laboratorio y producción, manejo del personal, atención de la planta, etc. Es decir un hombre orquesta a quien da pocos instrumentos y le pide mucha música. En la fábrica grande será miembro de una organización, engranaje de un sistema, y se ocupará del laboratorio, de la planta

o de alguna oficina técnica. Casi siempre su labor será de control, probablemente de rutina, y en ningún caso ejecutiva. En un caso por dispersión y en el otro por aislamiento, existe poco campo para la iniciativa personal, sin pensar en la investigación científica. Toda labor de control es no productiva en primera instancia, y así se retribuye, considerando a quien lo ejerce un hombre fuera del espíritu de la industria. Esto no debe alarmarnos ni sorprendernos: ha ocurrido en otros países al atravesar la etapa de desarrollo en que vivimos.

La frase que mencioné: "Esto no me lo enseñaron en la universidad" responde a una situación vital novísima frente al universitario. Encara en ella dos problemas: dinero y responsabilidad. La universidad es adinerada por tradición. Uso el prefijo *a* en el sentido griego, privativo: en la universidad, no sólo no circula dinero, sino que se enseña acerca de una vida en que el dinero no existe. Falta la preparación comercial, para tener la visión del costo, elemento clave en la industria. La responsabilidad se relaciona con aquella falta de confianza en la capacidad práctica que mencioné al principio, derivada de la inexperiencia y la falta de laboratorios adecuados.

Es que tampoco se insiste, fortaleciéndolos, sobre los auténticos principios de la Universidad. La Universidad "lanza al mercado un producto" para cumplir fines diversos. Ese "producto" ha de resolver como mínimo dos problemas diferentes: ganarse la vida y ejercer su profesión con capacidad. En lugar de buscar este segundo nivel por elevación, se tiende a una homogeneidad funesta con el tiempo. Mi planteo es: formar ante todo universitarios, a quienes se les otorga por añadidura un medio de vida en forma de profesión, y no como actualmente, en que la añadidura es de ser universitario.

Hablar de necesidades de la universidad es pecar de monotonía. Diré con vergüenza tres palabras: ciudad universitaria, "full-time" adecuadamente retribuido en todas las escalas de la docencia, y sistema tutorial. Citaré una frase de Newman, en que se llega a la exageración para demostrar la necesidad de un "ambiente" universitario previo. Dice Newman, libremente traducido: "Si tuviera que elegir entre dos universidades, una no residencial ni tutorial, que otorga

ra títulos a cualquier persona que pasara exámenes; y otra que reuniera simplemente a un núcleo de gente joven por tres o cuatro años; si tuviera que elegir cuál de estos métodos es mejor para el intelecto, cuál es más exitoso en entrenamiento, moldeo y amplitud mental... no titubearía en dar la preferencia a la universidad que no hiciera nada (más que reunir a la gente)". Agregaré que el ciclo medio es el punto débil de nuestro sistema educacional, y tanto se ha discutido sobre si debe ser enciclopédico o formativo, que no es ni lo uno ni lo otro.

Vuelvo a aquella desorientación de "no me han enseñado esto" y debo referirme a la aparente falta de preparación del universitario para la realidad de la industria y el comercio, con los cuales vivirá en relación continua. Tratemos de vislumbrar lo que el industrial puede exigir y lo que la universidad debe ofrecer. Yo creo que el universitario tiene una función como meta: la dirección técnica en empresas y el asesoramiento en la actividad privada. Cierta vez un técnico instaló una planta semi-automática, con maquinarias del tipo en que la materia prima entra por un extremo y sale por el otro, a los cien metros, elaborada y envasada. Algún tiempo después ocurrió un desperfecto que no pudo ser subsanado por el personal. Solicitada la ayuda del técnico, éste revisó la instalación ante la especialista general, pidió un martillo, y con un golpe suave puso todo en funcionamiento normal. El gerente de la fábrica, satisfecho, le sugiere que fije sus honorarios. Así lo hace por telegrama, y pide \$ 100.000. El gerente lo considera exagerado pero por no pecar de desatento le pide el detalle, que no se hace esperar: por un martillazo \$ 1; por saber pegarlo \$ 99.999.— No siempre se justiprecia la experiencia y los años pasados sobre los libros, postergándolos ante la falsa dinámica de "hablar en tono elevado y seguro, moverse a grandes pasos y con energía, aparentar ocupación y preocupación". Pero esa experiencia se adquiere con el tiempo y la madurez, y no es exigible en primera instancia. Se debe en cambio facilitar al máximo su adquisición que estará cimentada por los conocimientos básicos provistos por la universidad.

Llevando el tema a un plano general, diré que aunque la preparación específicamente técnica supere a veces los problemas que la industria presenta, debemos preocuparnos por resolver situaciones tecnológicas más complicadas, para lo cual se necesitará una formación superior. Podríamos resumir así los fines de la misma:

Saber hacer: saber resolver el problema nuevo y realizar su solución.

Saber arreglar: saber "desfacer entuertos" cuando hay dificultades.

Saber prever: saber planear hacia el futuro.

La contribución de la Universidad es fundamental. Sus problemas de orden material tienen solución por aquel antiguo método que un eminente profesor de nuestra escuela sintetizó en "Más dinero, mejor administrado". Son necesarias más becas de estudio internas y en el extran-

jero, cuyo otorgamiento parece haberse dejado en manos de entidades particulares, muy plausibles por cierto.

En un momento en que se discute el plan de estudios del Doctorado en Química, resulta ineludible mencionar el criterio al que se tiende en cuanto a la preparación química industrial. Dos cursos: Física industrial (operaciones) y Química industrial (procesos unitarios) con una o dos industrias in extenso por año. Trabajos prácticos de laboratorio y abundantes plantas piloto para experimentación. Como preparación comercial: organización, costos y control estadístico de producción, insistiendo sobre "relaciones de personal" tema humano siempre actual. La estadística es una de las ramas de las matemáticas que encontraremos los químicos, no sólo en la industria sino en la experimentación biológica, cálculo de "muestreo", errores, etc.

Sería necesario incorporar un "ciclo cultural" a las carreras técnicas, con material de tipo histórico y filosófico, así como un "ciclo técnico" para las carreras "no técnicas", las cuales adquirirán así en la práctica una noción de cómo encara la ciencia experimental el problema del conocimiento.

En definitiva si hemos de pedirle algo especial —de los tres fines que habíamos propuesto— al egresado universitario, esto debe ser: que sepa resolver el problema nuevo, para lo cual debe saber expresarse, saber escribir y saber trabajar en equipo.

¿Qué colaboración se puede solicitar al industrial? Un máximo aprovechamiento de "esa materia prima tan despreciada entre nosotros: la materia gris". Debe acercársele, hacerle conocer a la Universidad y los beneficios que puede reportarle su contacto: debe "vendérsele" técnica. Las prácticas rentadas y el entrenamiento en fábrica son un buen principio, pero el asesoramiento industrial por las cátedras no se estiliza, tal como lo establece el Digesto de nuestra Facultad, con división de honorarios entre el asesor y la cátedra a que pertenece; ni tampoco la investigación cooperativa por varias empresas interesadas en un tema.

La Asociación Química y las asociaciones profesionales deben ser el nexo entre universidad e industria. Un funcionamiento vigoroso del Consejo Profesional, y estadísticas de oferta y de demanda de profesionales, son factores que de ellas dependen. Suficiente con hacer notar la costumbre de publicar pedidos y ofrecimientos de empleos técnicos en diarios y revistas no especializados.

Nuestra Universidad necesita en sus Facultades técnicas, desarrollar un criterio comercial-industrial, nuestra industria merece más técnicos. Esta será la pauta de su desarrollo y el germen de su alta especificación de calidad.

He tratado de enfocar ideas generales y señalar puntos de referencia, a grandes rasgos y en apretada síntesis. Si he contribuido a reafirmar que existen soluciones y a animar el debate sobre las mismas, considero cumplido mi objetivo.

Algunos Aspectos de los Adelantos en Química Analítica Orgánica

Emiliano J. Ruth

INTRODUCCION

La Química Analítica Cualitativa, que estudia la identificación de sustancias puras o los componentes de mezclas con compuestos de naturaleza ya conocida, se ha desarrollado en forma muy distinta según se trate de la rama inorgánica u orgánica.

El análisis mineral, cuyos comienzos pueden situarse en la época alquimista, representa hoy en día un importante campo sistematizado y ordenado de la Química Aplicada. En cambio, la parte Orgánica de esta disciplina, sólo en los últimos decenios ha adquirido el carácter de un conjunto de determinaciones y métodos sistematizados que, agrupándose en marchas analíticas, permiten al analizador orgánico verificar la naturaleza de una muestra desconocida siguiendo pasos más o menos ordenados y previamente establecidos.

Las técnicas del análisis químico inorgánico han llegado a un punto tal de desarrollo que la identificación de una muestra desconocida se ha convertido en una labor relativamente sencilla y rutinaria⁽³⁾. En los compuestos minerales se reconocen por medio del análisis, cualitativa mente la especie o cuantitativamente la cantidad de componentes ionógenos de la muestra desconocida y sobre esa base se deduce su naturaleza química. Y si se está en presencia de una mezcla, generalmente se pueden aplicar esas mismas técnicas del análisis inorgánico sin inconveniente alguno.

En cambio, los compuestos orgánicos son tan numerosos (actualmente los conocidos llegan a aprox. 500.000) y tan variados, que el problema de su identificación asume dificultades formidables. Infortunadamente, en gran número de casos el grupo funcional caracterizable por alguna reacción, es relativamente pequeño respecto a la molécula total, lo que se traduce en una baja sensibilidad de los reactivos de grupos funcionales para identificar estructuras moleculares. Como consecuencia, se necesita un cúmulo de conocimientos de Química Orgánica para interpretar correctamente los resultados obtenidos⁽³⁾. Y si estamos en presencia de una mezcla de compuestos, el paso casi obligado es la separación por algún método físico o químico de sus componentes antes de poder iniciar el análisis propiamente dicho.

Si observamos brevemente la parte histórica de las investigaciones químicas, veremos que una serie de factores, como los sucesivos adelantos en los conocimientos químicos, o las necesidades del momento, han guiado la atención de los in-

vestigadores de las distintas épocas hacia temas parecidos, o por lo menos relacionados.

En los primeros momentos de la Química Moderna, todos los trabajos versaban sobre temas analíticos⁽²⁾. En su afán por conocer mejor el mundo en que vivían, los investigadores dedicaban todo su tiempo al análisis de las materias naturales, tratando de arrojar un poco de luz a través del manto de obscuridad que envolvía la naturaleza de los compuestos que los rodeaban. Como caso típico de las dificultades de todo orden, sea en la obtención de materiales y elementos de laboratorio de aplicación analítica, o sea por la falta de sistematización y conocimientos en análisis orgánico, y de información e intercambio de trabajos, con que tuvieron que luchar los químicos de hace poco más de cien años, es ilustrativo recordar cómo se llegó al aislamiento e identificación de la amina más simple de la Química Orgánica cíclica, la *anilina*, que entre los compuestos orgánicos ha desempeñado quizá el papel más importante como materia prima básica de la Química Industrial Sintética (colorantes, productos intermediarios, medicinales, fotográficos, etc.).

En 1826, Unverdorben obtuvo un aceite destilando una mezcla de indigo con óxido de calcio. Por la facilidad con que producía sales cristalizables con los ácidos, lo llamó "cristalina".

Doce años más tarde, Runge aislaba de los aceites de alquitrán de hulla una sustancia básica que con hipoclorito de calcio producía una coloración azul, por lo cual la denominó "cyanol". No pudo someterla siquiera a un análisis elemental por no disponer de los elementos necesarios en la fábrica de Oranienburg, donde trabajaba.

En 1841, varios químicos la obtienen separadamente: Fritzsche destilando indigo con hidróxido de potasio, dándole el nombre de "anilina" (del añil de los portugueses); Béchamp y Zinin, por reducción del nitrobenzoceno con hierro el primero y con zinc y ácido clorhídrico el segundo, quien la denominó "benzidam".

Sólo en 1843, A. W. Hofmann estableció que la "cristalina", el "benzidam" y la "anilina" eran un solo y mismo compuesto. Habían pasado diecisiete años para poder llegar a establecer esta identidad.

No obstante, cada uno de ellos trajo consigo muchos adelantos en las investigaciones: Es el gran aporte de los químicos del siglo pasado al conocimiento de los compuestos orgánicos naturales, mediante el análisis elemental cualitativo y cuantitativo, iniciado por Antonio L. Lavoisier, que aplicó el principio de la combustión para determinar el carbono y el hidrógeno. Quemar-

ba las sustancias en atmósfera de oxígeno y determinaba el carbono por el volumen de anhídrido carbónico desprendido. El hidrógeno se deducía del agua formada, que se determinaba en forma indirecta. Berzelius, en 1814, introduce el uso de los tubos de absorción de cloruro de calcio e hidróxido de potasio, con lo cual determina el agua y el anhídrido carbónico por pesada y Gay Lussac (1815) orienta el método hacia una solución práctica al preconizar el óxido cúprico como medio oxidante.

Pero como verdadero fundador del análisis elemental cuantitativo se destaca sin duda Liebig, quien en 1830 idea el horno de combustión y los dispositivos de absorción a bolas que fueron la base esencial de este medio analítico. Son dignas de mención también las importantes contribuciones de J. B. Dumas (en 1840) y Kjeldahl, con sus excelentes métodos para la determinación del nitrógeno y la técnica de Carius para la de halógenos, fósforo, arsénico, azufre, etc., en compuestos orgánicos.

El análisis elemental por medio de la combustión y la determinación del peso molecular para poder establecer una fórmula bruta, fueron los pasos obligados a que se sometía cada compuesto aislado de un material orgánico, vegetal o animal. Identificarlo con una sustancia de naturaleza ya conocida, significaba muchas veces un trabajo enorme, pues eran pocas las constantes físicas y químicas de que se disponía.

Con la síntesis del primer compuesto orgánico comienza un nuevo capítulo: La Química Orgánica Sintética. Dice al respecto R. Bomling Barnes (2): "Este cambio trae consigo una infinita expansión de la ya compleja ciencia química, y en contraste con los primeros tiempos, en años recientes se ha puesto un mayor interés en la construcción de estructuras cada vez más complicadas que anteriormente en dilucidar la naturaleza de los compuestos naturales, del péndulo, que la ciencia del análisis químico ha sufrido sensiblemente por falta de atención. Solamente en ciertas escuelas y en los laboratorios de investigación de un número limitado de científicos individuales, el químico analítico ha recibido el reconocimiento que merece: únicamente en esos lugares aislados se prosiguió investigando para el progreso de la ciencia analítica.

Afortunadamente, el péndulo ha vuelto a una posición más normal y el químico analítico se ha encontrado otra vez a sí mismo. La naturaleza compleja de los productos de hoy en día y la multiplicidad de los distintos usos a que se destinan, necesariamente han enfocado la atención sobre el valor y la importancia de análisis críticos. Al químico orgánico ya no le satisfacen una determinación de constantes como el índice de refracción y los puntos de fusión o ebullición, o un análisis elemental de C, H, N...

Conjuntamente, en el campo de fiscalización de la producción como en el de la investigación pura, se nota la creciente demanda de datos analíticos que sobrepasan muy lejos a los mencio-

nados más arriba. En consecuencia, hoy en día un gran número de científicos es atraído por las disciplinas analíticas. Se organizan importantes grupos de investigadores para el estudio de procedimientos analíticos y los progresos que se realizan son numerosos. Resultados y determinaciones, de una exactitud y naturaleza hasta hace poco inalcanzables, son hoy en día comunes. Sin embargo, la búsqueda de métodos e instrumentos mejores, debe proseguir".

Si hace uno a tres decenios la parte analítica de la Química Orgánica sufría una falta de atención, hasta en los países más adelantados en esta materia, en lo que respecta a nuestro país podemos afirmar que la deficiencia se mantiene todavía. El estudiante de Química Orgánica dedica el mayor tiempo de los trabajos prácticos a la síntesis de diversos compuestos fundamentales y sólo ve a grandes rasgos la parte analítica. Prácticamente su labor se reduce a efectuar el análisis elemental cuali y cuantitativo (C, H y N) y la determinación del peso molecular para llegar a establecer una fórmula bruta. Fuera de ello sólo realiza, como complemento de las diversas síntesis, algunas reacciones funcionales de los compuestos que obtiene.

H. Staudinger, refiriéndose al mismo problema tal como existía hace años en Alemania (1928), dice al respecto: "No se llevan a cabo ejercicios de análisis orgánico cualitativo, cuyo fin consiste en la separación de los componentes de una mezcla y la identificación de cada uno de ellos, cuando, a no dudar, estas prácticas son tan importantes como las de síntesis" (29).

"Estos trabajos analíticos deberían merecer en la enseñanza superior una consideración mucho mayor de la que poseen actualmente. Considero muy urgente una modificación de la enseñanza de la Química Orgánica en este sentido, pues el estudiante adquiere así conocimientos mucho más vastos que en las síntesis aisladas..." (16).

Estas consideraciones son todavía válidas en nuestro medio, en el que lamentablemente, salvando el capítulo más especializado de la Química Analítica de Medicamentos Orgánicos, al cual se ha dedicado meritoriamente J. A. Sánchez (24), la enseñanza del análisis orgánico está todavía relegada a un plano de poca importancia.

PROCEDIMIENTOS DE ANALISIS

Desde principios de siglo comienza a notarse interés por reunir todas las determinaciones aisladas que se realizaban al tratar de identificar un compuesto orgánico, bajo forma de pequeñas marchas, modos o métodos de análisis, tendiente a simplificar y facilitar la tarea del analizador. Se agrupa enorme número de compuestos en las tablas de constantes físicas y químicas, se elaboran nuevos métodos de separación de los componentes de mezclas y de caracterización de gru-

pos funcionales, y cambia fundamentalmente el punto de vista desde el cual el químico encara la identificación de un compuesto orgánico.

En el **análisis elemental**, identificaba la especie de los menores componentes de la molécula, los átomos, y la proporción numérica en que se hallan.

En el **análisis funcional** determina en la molécula, generalmente mediante reacciones químicas, la presencia de ciertos grupos atómicos con características propias, funcionales. En apropiada combinación con el **análisis molecular**, representa la culminación de la Química Orgánica Moderna desde su punto de vista analítico.

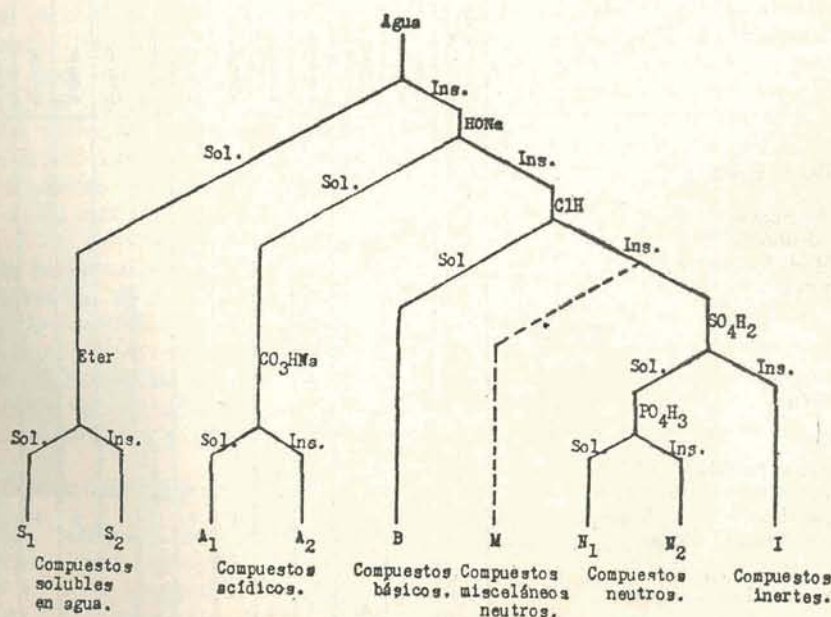
El **análisis molecular**, un término aplicado por R. Kempf y F. Kutter (16) en el que se considera la molécula como un ente total y completo, se emplea, ya para determinar las propiedades físicas de la sustancia y fijar, de una vez por todas y en forma puramente descriptiva; su individualidad, ya como un medio para el fin perseguido: poder identificar el compuesto en cuestión con una sustancia conocida. Este procedimiento de análisis abarca también la determinación del peso molecular, que generalmente se efectúa como un apéndice del análisis elemental. Si se nos presenta una sustancia problema que, con sus constantes físicas más importantes, es ya conocida, en muchísimos casos podemos ahorrarnos el análisis elemental cuantitativo y algunas veces el funcional, puesto que estos procedimientos son sólo impreseindibles para el caso de estar frente a un compuesto nuevo.

El **análisis estructural** de las sustancias orgánicas es problema del resorte de la investigación científica más bien que del análisis químico orientado hacia el conocimiento de la composi-

ción de los cuerpos. Para ello deben aprovecharse y saberse interpretar, aparte de los resultados obtenidos en los procedimientos de análisis anteriores, las distintas **propiedades constitutivas** de las sustancias, o sea aquellas propiedades físicas que dependen tanto de los átomos (en cuanto a su número y naturaleza) que integran a las moléculas, como de la manera en que ellos están dispuestos en el edificio molecular. Son ejemplos de estas propiedades; los puntos de fusión y ebullición; la densidad; la solubilidad; la tensión superficial; sola o asociada con la densidad (parachor de Mac Leod); la espectrografía mediante rayos X; el estudio de los momentos eléctricos polares; los fenómenos de difusión electrónica, etc. (6).

De manera que el **análisis molecular**, en conjunción con alguna determinación de grupos funcionales, ha cumplido y sigue cumpliendo en gran parte con las exigencias del análisis de rutina en Química Orgánica. Este procedimiento analítico, en el que se aúnan constantes puramente físicas con algunas propiedades químicas para resolver la identidad de una muestra desconocida, ha dado lugar a la aparición de numerosos tratados que encaran el análisis cualitativo orgánico bajo este aspecto (7, 11, 14, 15, 18, 19, 20, 22, 23, 26, 27, 29, 36).

Por supuesto que para la determinación de constantes físicas y algunas propiedades químicas, es fundamental tener el compuesto en un grado de **relativa pureza**. Para ello en las obras mencionadas más arriba se consignan técnicas tendientes a separar los componentes de mezclas por sus propiedades físicas, solubilidades, funciones químicas que presentan, preparación de derivados, etc. Un esquema modelo de los distintos pasos analíticos para resolver una muestra problema sería el siguiente (3):



Clasificación de compuestos orgánicos por solubilidades. (Shriner y Fuson)

1º) **Examen preliminar:** Se determina el estado físico, el grado relativo de dureza, homogeneidad, color y olor. Un examen microscópico da muchas veces una idea de la complejidad de la muestra problema y de las posibilidades de análisis o de separación de componentes cuando se trata de una mezcla. Al someter la muestra a una ignición o destilación destructiva se puede decidir si se trata de un compuesto alifático o aromático (el último arde comúnmente con llama fuliginosa); la presencia de cenizas indicará componentes inorgánicos en la muestra. Conviene recoger los productos de degradación para un examen posterior.

2º) **Constantes físicas:** Se determinan los puntos de fusión y ebullición, índice de refracción, peso específico, poder rotatorio, etc., y se interpretan los resultados obtenidos. Estos datos muchas veces son suficientes para poder identificar una muestra o, por lo menos, dan una idea de la estructura molecular del compuesto.

3º) **Análisis elemental cualitativo:** Se investigan halógenos, nitrógeno, azufre, fósforo, arsénico (ensayos de Beilstein, Lassaigne, etc.). La presencia de estos elementos reduce enormemente las posibilidades y sólo en casos raros se hace necesario un análisis elemental cuantitativo y llegar a una fórmula empírica.

4º) **Solubilidad:** Sometiendo la muestra desconocida a la acción de solventes selectivos, se la puede ubicar en uno o más grupos ya limitados de compuestos, lo que representa un dato importante para una clasificación preliminar. El diagrama de solubilidades ideado por Schriner y Fuson (27) presta gran utilidad en este sentido.

5º) **Grupos funcionales:** El ensayo de solubilidad muchas veces da una idea de los grupos funcionales presentes. Se los confirma sometiendo la muestra a la acción de determinados reactivos. Si bien en estos ensayos no son completamente específicos, dan por lo general un aspecto bastante completo de la estructura molecular del compuesto y posibilitan clasificarlo dentro de un número reducido de sustancias. (Cuadro N° 1).

6º) **Correlación:** La consideración y comparación de todos los resultados obtenidos en los pasos anteriores, generalmente permite la identificación de la muestra desconocida como un miembro particular de determinada serie homóloga. Se verifica la identidad con los datos bibliográficos (Beilstein, Huntress y Mulliken, Kempf y Kutter, Meyer, Richter) y finalmente se somete la muestra a la prueba más segura y específica, la preparación de uno o más derivados.

Es evidente que en muchos casos la identificación de un compuesto desconocido requiere un tiempo considerable, a más de una buena base de conocimientos de Química Orgánica y la disposición de suficiente cantidad de muestra. Con las técnicas de análisis en escala semimicro y micro se ha tratado de obviar este último inconveniente, muy importante cuando se trata de mezclas de compuestos orgánicos, que es la forma bajo la cual se presentan con mayor frecuencia en el laboratorio.

En lo que se refiere al análisis cuantitativo de mezclas, basado en las determinaciones corrientes de índices de acidez, saponificación y éster, índice de yodo, determinación de alcoxis, separación de componentes o derivados insol-

REACCIONES DE GRUPOS FUNCIONALES (3)

	Hidrocarburos alifáticos	Hidrocarburos aromáticos	Olefinas y Acetilénicos	Alcoholes	Eteres	Anhídridos	Esteres	Aldehídos	Cetonas	Ácidos	Fenoles	Aminas	Amidas	Nitrilos	Nitro-compuestos	Compuestos halogenados
SO ₂ H ₂ fumante		+	+													+
Reacción de Friedel y Kraft		+														+
Bromo en CCl ₄			+													
MnO ₂ /K (Reacc. de Baeyer)			+													
NO ₂ /Ag acuoso y alcohólico																
Reacción de Schotten-Baumann				+							+	+				
Reacción de Hinsberg												+				
Ácido nitroso:																
Diazoción												+				
Copulación											+					
Reacción del yodoformo								+	+							
Reactivo ClH - Cl ₂ Zn				+												
Ácido periódico				+												
SO ₂ HNa								+	+							
Reactivo de Tollens y fucsina								+	+							
Dinitrofenilhidrazina								+	+							
Tratamiento con álcali						+	+			+	+		+	+	+	
Zn+ClNH ₄ , seguido react. Tollens															+	+
Hidróxido ferroso															+	+

(+ = reacción positiva)

CUADRO N° 1

bles o no miscibles, etc., las dificultades se hacen algunas veces insalvables cuando no se dispone de una cantidad relativamente grande de muestra. El problema se ahonda todavía más cuando se trata de determinar ciertas impurezas en productos técnicos, revelar trazas de compuestos que pueden influir notablemente en la calidad de determinada droga o resolver una muestra tan compleja como lo sería, p. ej., una cosecha de penicilina de fermentación, en la cual existen por lo menos cinco tipos diferentes de la misma (G, X, F, K y amilo). A todo ello se suma el hecho de que muchos compuestos orgánicos presentan fenómenos de isomería, prestándose a su vez a una gran variedad de reacciones de sustitución.

Vivimos actualmente en una época de transición y de grandes cambios e innovaciones en el campo analítico. La Química Contemporánea ha realizado enormes progresos desde su punto de vista sintético y la fiscalización de producción requiere métodos analíticos e instrumental, cada vez más precisos y rápidos. Un conjunto de técnicas que fundamentalmente utilizan las propiedades físicas de los compuestos para revelarlos cuali o cuantitativamente mediante instrumentos apropiados, va satisfaciendo esta demanda de sensibilidad, exactitud y rapidez.

ANÁLISIS INSTRUMENTAL

Si bien una simple gravimetría representa en última instancia un "análisis instrumental", ya que se vale de una balanza analítica para llegar al resultado deseado, esta designación ha tenido en los últimos años una acepción más limitada.

Bajo ella se agrupa una serie de métodos ópticos (colorimetría, espectrofotometría), espectrometría de masa, polarografía, volumetría instrumental, etc., que, aprovechando generalmente las propiedades físicas de compuestos o elementos hacen factible su identificación y determinación cuantitativa mediante determinados instrumentos.

La importancia que han adquirido estos procedimientos analíticos se revela en estadísticas efectuadas con los trabajos de investigación publicados durante el año 1946 (34). El número de publicaciones que versan sobre métodos colorimétricos (23,0 %), es casi igual al de los volumétricos (25,6 %). Y considerados en conjunto, 56 % de todos los trabajos publicados se refieren a análisis instrumental. Estos números son elocuentes, y es en la fiscalización de producción y en los laboratorios de investigación asociados a las grandes industrias químicas donde los métodos instrumentales van desplazando paulatinamente a los clásicos métodos químicos.

Espectrofotometría

La ventaja del análisis espectrofotométrico deriva de dos hechos importantes: 1º) el espectro de una molécula es una propiedad física única que no es alterada por ningún cambio en el cual se respeta la identidad molecular, y 2º) las características individuales del espectro dependen

de una manera definida de las ligaduras químicas de la molécula y de los grupos atómicos presentes, lo que permite interpretarlo sin tomar en consideración la configuración total.

Representa, por lo tanto, una de las constantes físicas más típicas e invariables. A diferencia de otras propiedades físicas, el espectro de una mezcla de diferentes componentes que no presenten fenómenos de interacción química o física, es la simple suma de los espectros de los componentes individuales, dependiendo la intensidad, únicamente, de la proporción relativa de los mismos (4).

Los espectros de absorción han adquirido notable importancia en la química analítica de compuestos orgánicos. Con la espectrofotometría en la zona infrarroja, visible y ultravioleta, y aprovechando el efecto Raman, se ha cubierto un amplio temario de trabajos de investigación y se han puesto a punto numerosos métodos prácticos para el análisis cuali y cuantitativo de mezclas orgánicas complejas.

Generalmente se representa el espectro de absorción, p. ej. en la zona infrarroja, relacionando el por ciento de transmisión sobre las ordenadas, con la frecuencia (en cm^{-1}) $\nu = \frac{1 \cdot 10^{-4}}{\mu}$ o la longitud de onda (en micrones, μ) sobre las abscisas.

De los valores característicos de frecuencia nos valemos para el análisis cualitativo, mientras que el por ciento de transmisión nos permite determinar cuantitativamente los componentes de una muestra.

En otras palabras, cualquier método espectrofotométrico cuantitativo se basa en el hecho de que la energía electromagnética de determinada frecuencia absorbida por una sustancia semitransparente, es función de la absorción específica del material en estudio, y del número total

de moléculas a través de las cuales pasa dicha energía. Esta relación está fijada por la ley de Beer:

$$I = I_0 e^{-kcd}$$

en donde I_0 e I son funciones de la energía radiante incidente y transmitida por la sustancia, k es el coeficiente de absorción característico de la misma, c es la concentración y d la longitud del camino recorrido por los rayos a través de la muestra, o sea el ancho de la célula.

El éxito de un determinado análisis espectrofotométrico está condicionado por los siguientes factores (4):

1º) Poseer patrones puros de los componentes de la mezcla en cuestión.

2º) Abarcar en el espectro la mezcla de las bandas de absorción características de los componentes para determinar.

3º) Precisión en la determinación de las intensidades de radiación I e I_0 .

4º) Conocimiento de las sustancias que pueden molestar.

5º) Exactitud en la determinación de la longitud de la célula, *d*.

Desde el año 1940, el comercio provee espectrofotómetros de absorción rápidos y precisos, semi-automáticos o automáticos, calculándose que el número de instrumentos en uso se ha decuplicado hasta la fecha.

La utilización del **espectro de Raman** en la analítica orgánica, que algunas veces presenta ventajas con respecto a los métodos anteriores, es de aplicación más reciente.

Cuando un haz de luz monocromática pasa a través de un medio transparente, parte de la luz es absorbida y parte es transmitida o reemitida. Si este haz reemitido es examinado por medio de un espectrómetro, aparecerán líneas o bandas muy débiles a cada lado de la línea correspondiente a la luz incidente (10). Estas líneas débiles, llamadas líneas de Raman, son características de la sustancia iluminada y representan por lo tanto una constante física de ella. La diferencia de frecuencia entre la luz excitante y las líneas de Raman es independiente de la frecuencia de la luz excitante, es decir, que las diferencias de frecuencia son las mismas para haces de luz incidentes de distintas longitudes de onda.

En un análisis cualitativo de una mezcla, p. ej. de hidrocarburos, se determinan las frecuencias de las líneas de Raman correspondientes y se comparan con las de compuestos puros. La intensidad de dichas líneas será proporcional a la cantidad presente de cada componente, lo que permite su valoración cuantitativa.

Ninguno de los métodos sustituye a los demás en el trabajo analítico, pero sí los complementa. Como la relación entre la concentración (fracción de volumen) y la intensidad del espectro de Raman es lineal, se pueden determinar cuantitativamente concentraciones cercanas al 100 %. Para concentraciones pequeñas, del orden de 1 a 5 %, se obtienen resultados mucho más exactos con los métodos de absorción en el ultravioleta y el infrarrojo, en los cuales la relación entre transmisión y concentración, como lo indica la ley de Beer, es logarítmica. Ello nos permite muchas veces revelar la presencia de impurezas y trazas de otros compuestos en una sustancia relativamente pura.

Con respecto a la aplicación de los distintos métodos espectrofotométricos en el análisis de una muestra compleja, como lo sería, p. ej., una mezcla de hidrocarburos, se pueden dar las indicaciones generales siguientes:

1º) **Espectrofotometría de absorción en la zona ultravioleta y visible (2000 - 8000 Å):** La absorción de las radiaciones excita los electrones de las uniones covalentes de la molécula, principalmente las dobles ligaduras que son las que se excitan con preferencia en esta región. Para el análisis de diolefinas conjugadas e hidrocarburos aromáticos de bajo peso molecular se obtienen excelentes resultados en la zona ultravioleta.

Cuando los hidrocarburos aromáticos poseen más de 9 átomos de C, los espectros que se obtiene ya son parecidos entre sí, pero el método es muy conveniente para determinar pequeñas proporciones de aromáticos en presencia de otros hidrocarburos. En general no es sensible para determinar parafinas, olefinas y nafténicos. Tampoco es conveniente que la muestra sea demasiado compleja (máximo 4 componentes).

2º) **Espectrofotometría de absorción en la zona infrarroja (2,5 - 25 μ):** Las limitaciones no son tan estrictas y sirve para determinar parafinas, olefinas, nafténicos y aromáticos. Dificulta el análisis la presencia de pequeña proporción de componentes fuertemente absorbentes que pueden enmascarar la absorción de las demás sustancias presentes. Se pueden resolver con este método mezclas que contienen hasta 9 hidrocarburos, si bien un corte de destilación que se somete al análisis sólo contiene en general de 2 a 4 componentes.

3º) **Espectrometría de Raman:** Como todo método analítico, también presenta sus limitaciones. La mejor muestra es un buen corte de una columna analítica, que no contenga más de 5 componentes, aunque se han analizado con éxito mezclas de hasta 9 hidrocarburos. Si se usa luz visible (arco de Hg) la muestra debe ser incolora, no debe presentar turbidez ni contener impurezas fluorescentes. Los gases dan líneas de Raman tan débiles que hacen impracticable el método. Para la medición de la intensidad de las líneas, el único método satisfactorio es el fotográfico. Se requiere una larga exposición de las placas y como la impresión de la emulsión fotográfica no es lineal, el problema se complica algo más. Sin embargo, los resultados cuantitativos, se acercan al 1 % de exactitud.

La ventaja de estos métodos físicos reside en lo siguiente: Las muestras pueden ser analizadas al estado sólido, líquido, disueltas en algunos disolventes limitados, y por los dos primeros métodos, también al estado gaseoso. Las determinaciones son relativamente rápidas ($\frac{1}{2}$ hora a 3 horas), se necesita pequeña cantidad de sustancia (generalmente bastan unos miligramos para la espectrofotometría infrarroja y unos 12 - 35 ml para la medición del fenómeno de Raman) y la gran ventaja es poder recuperar la muestra intacta una vez hecho el análisis, lo que no ocurre con los métodos químicos clásicos.

En investigación y pruebas de verificación, estos métodos van ocupando un lugar de preponderancia, y los análisis de muestras complejas como fracciones de destilación del petróleo, penicilina cristalina (4), mezclas de isómeros, p. ej. del 1, 2, 3, 4, 5, 6-hexaclorociclohexano (8), mezclas de caucho natural con sintéticos (9), plásticos y polímeros en general, así como la determinación de trazas de agua en gases y líquidos (hasta 1 ppm) (5), etc., se resuelven sin dificultad.

Espectrometría de masa

El espectrómetro de masa, como instrumento de interés para el químico orgánico, es de origen reciente. Tanto sus principios de operación como su campo de aplicación sólo ahora comienzan a ser considerados en los laboratorios químicos (30).

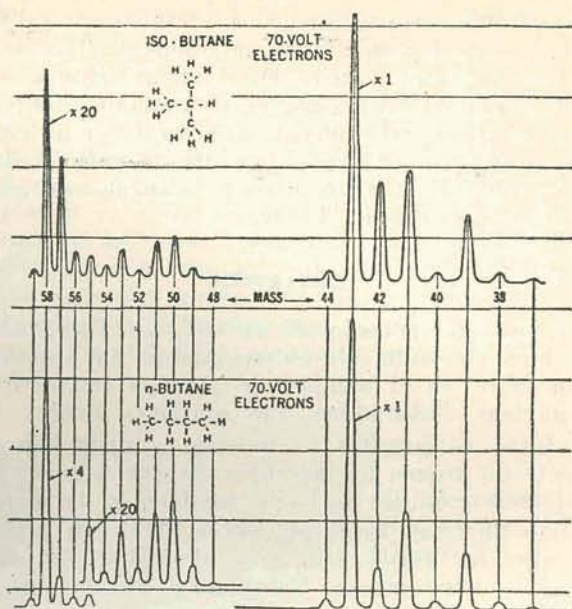
El número de referencias sobre temas de espectrometría de masa publicado por el Chemical Abstracts (11 en 1943, 15 en 1944, 17 en 1945, 26 en 1946, y 40 en 1947), demuestra la importancia que va adquiriendo esta técnica como método analítico, a tal punto que por lo menos para cierto tipo de muestras, ya puede preverse su equiparación, en un futuro no lejano, con los otros métodos espectrofotométricos.

Desde Aston, las investigaciones con el espectrómetro de masa han seguido dos caminos netamente diferentes: un grupo de investigadores se interesó fundamentalmente en la determinación exacta de las masas de los iones. Esta labor raramente concierne al químico orgánico. Pero, por el otro lado, Dempster diseñó por el año 1918 un espectrómetro particularmente apropiado para determinar la abundancia relativa de las diversas especies de iones que se engendran al bombardear con electrones las moléculas de un compuesto al estado gaseoso. Por ejemplo, un hidrocarburo C_xH_y se ionizará en toda una gama de fragmentos moleculares desde C_xH_y , $C_xH_{y-1}^+$, $y-2$, etc., $C_{x-1}H_{y-3}^+$, $y-4$ etc. hasta el H^+ .

Un espectro complicado de este tipo, engendrado por una sustancia simple, se puede medir fácilmente y determinar así la abundancia de varios de los fragmentos iónicos formados.

La labor se circunscribió en un principio a la determinación de los espectros de masa de compuestos puros, resumidos por Smyth (28) en 1931 y por Hipple (12) en 1942. Citaremos como un ejemplo de esta labor, el espectro de masa del butano normal y del iso-butano (ambos de masa 58).

La altura de las crestas de cada ión es una medida de su abundancia relativa. En el gráfico se nota que el iso-butano forma con mayor facilidad iones, por pérdida de un átomo de hidró-



geno, que el n-butano (diferencia en las alturas de las crestas para masas 57 y 58).

Por lo tanto, después de analizar unas pocas mezclas conocidas de estos dos componentes y observando cómo varían las relaciones de masa 58 a masa 57, en función de las concentraciones por ciento, será relativamente fácil hacer un análisis rápido de una mezcla desconocida de estos dos componentes.

Procedimientos similares se han aplicado al estudio de muestras cada vez más complicadas, con la gran ayuda de los espectrómetros de masas perfeccionados, de gran poder de resolución, que el comercio provee desde el año 1940 (hay en la actualidad aproximadamente 70 de ellos en uso) (13) y las investigaciones realizadas principalmente en los laboratorios pertenecientes a la industria del petróleo y a la Consolidated Engineering Corporation, de Pasadena, EE. UU.

Su campo de aplicación se limita fundamentalmente al análisis de mezclas complejas de hidrocarburos, como por ejemplo esta fracción de refinación de nueve componentes:

MOLES % DE HIDROCARBUROS PARAFÍNICOS, ALICÍCLICOS Y AROMÁTICOS DE C_5 Y C_6 *

Hidrocarburos	Espectrómetro de masa	Absorción al ultravioleta	Dest. fracc. (column. 100 platos)	Diferencia
Pentanos	3,7	—	3,8	— 0,1
2,2-dimetil-butano	15,0	—	14,0	+ 1,0
ciclopentano	2,0	—	1,6	+ 0,4
2,3-dimetil-butano	7,7	—	9,4	— 1,7
2-metilpentano	32,2	—	33,0	— 0,8
3-metilpentano	14,6	—	13,9	+ 0,7
n-hexano	13,5	—	12,8	+ 0,7
metilciclopentano	9,3	—	8,7	+ 0,6
benceno	2,1	2,0	2,9	+ 0,1; - 0,8

En la última columna se detallan las diferencias con los resultados obtenidos con un análisis espectrofotométrico en el ultravioleta y con una cuidadosa separación en columna de 100 platos. Si para este último método se requieren aprox. 10 días (24 horas por día), con la técnica espectrométrica se ha logrado realizar este análisis en algo más de 4 horas.

Polarografía

El uso del polarógrafo en Química Inorgánica es bien conocido. Recientemente se ha aplicado con éxito en el análisis de algunos compuestos orgánicos. Substancias que contienen dobles ligaduras conjugadas se pueden reducir con el electrodo gotero de mercurio, lo que permite su determinación. Se ha hecho también la de monómeros libres en heteropolímeros (37), con lo que se abre un nuevo campo en el análisis de plásticos y elastómeros. Cantidades de monómero (anhídrido maleico) del orden de 0.01% se han determinado cómodamente y con una exactitud del 3 al 5 % en heteropolímeros del tipo estireno-anhídrido maleico y acetato de vinilo-anhídrido maleico.

Bajo otro aspecto (1), se está estudiando su aplicación al estudio teórico de los fenómenos de: tautomerismo ceto-enólico, equilibrio de óxido-reducción, mecanismos de reducción, etc. Permite muchas veces la determinación simultánea de dos o más compuestos en solución, aunque sus estructuras sean muy parecidas. Y lo importante es que no se hace necesaria una separación previa.

Cromatografía

En el año 1906, el botánico M. Tswett ideó este elegante procedimiento de adsorción selectiva en columnas, que ha permitido la resolución de numerosos problemas analíticos en Química Orgánica (32,35). Con éxito se aplica al estudio de problemas de índole tan variada como son:

- 1) Separación de mezclas, v. gr. un producto técnico de sustancias acompañantes o impurezas.
- 2) Aislamiento o enriquecimiento de un producto natural de soluciones muy diluidas.
- 3) Determinación de pureza.
- 4) Identificación de un compuesto.
- 5) Análisis y fiscalización de alimentos, drogas y otros productos comerciales.

La separación, purificación e identificación de muchos compuestos orgánicos naturales ha sido factible mediante la ayuda de este método analítico: Hidratos de carbono, alcaloides, terpenos, saponinas, colorantes naturales (carotenos, clorofila, antocianos y antocianinas, flavonoles, porfirinas, pigmentos sanguíneos, biliares y de hongos, pterinas, etc.), ácidos biliares, esteroides, hor-

monas, vitaminas, enzimas, venenos cardíacos, del sapo y de flechas (curare), etc.

También ha contribuido al estudio, especialmente purificación, de compuestos sintéticos, entre ellos los colorantes artificiales.

En los últimos cinco años se han realizado grandes progresos en el perfeccionamiento de la cromatografía (33), tanto en lo que se refiere a instrumental como a procedimiento. Se han introducido nuevos medios adsorbentes, particularmente los "intercambiadores iónicos" y geles hidratados, se utilizan compuestos cíclicos nitrogenados, alcoholes superiores y soluciones salinas como disolventes o eluyentes, y en el campo de los productos biológicos ha encontrado gran difusión el uso de tiras de papel como medio adsorbente.

ANÁLISIS AUTOMÁTICO

En el afán de ganar tiempo, rapidez y comodidad en las operaciones analíticas, los métodos instrumentales van progresando hacia una meta bien definida: el análisis automático. Colorímetros, espectrógrafos, espectrofotómetros, polarógrafos, destiladores, dispositivos para titular, etc., que exigen un mínimo de manipuleo en las operaciones de "preparación de la muestra", "análisis propiamente dicho" y "lectura de los resultados", van apareciendo en el mercado, especialmente de los EE. UU. No sólo se abrevian con ello las determinaciones, sino que se elimina una causa de error muy importante, que es el "factor personal". Interesantes y novedosos son los dispositivos para titulación continua, p. ej., el ideado originalmente para la determinación de gas mostaza en el aire (25). La muestra de gas es continuamente aspirada a través de una célula de titulación, que la absorbe en solución. La determinación se efectúa por generación electrolítica del agente de titulación en la misma célula, de tal forma que se mantenga siempre en ella un ligero exceso, todo ello regulado por medio de un mecanismo de fiscalización automática. Se van inscribiendo en un diagrama los resultados de la determinación a medida que van pasando volúmenes conocidos de gas.

Para las operaciones generales de análisis volumétrico se ha ideado un instrumento que realiza automáticamente las titulaciones potenciométricas con cualquier tipo de reacción (17), pudiendo utilizar los electrodos indicadores conocidos, incluso el de vidrio. La volumetría se realiza en forma completamente automática, inscribiéndose en un diagrama la curva de titulación y al llegar al punto de equivalencia, el mecanismo se detiene también automáticamente. Los resultados poseen la exactitud del método manual, eliminando los errores personales.

Interesante es también el aparato de destilación automática para el método ASTM D-86, tan usado en el análisis de derivados del petróleo (21). El operador necesita únicamente llenar el balón con el líquido, colocar la hoja de papel en que se inscribirá la curva de destilación y

regular la temperatura inicial. El aparato continúa la operación inscribiendo todos los datos necesarios: temperatura corregida, punto inicial, final e intermedios de destilación. Cuando ésta ha terminado, el dispositivo se detiene automáticamente.

Todos estos grandes adelantos, obtenidos en poco más de cien años en la Química Analítica Orgánica, representan el aporte de un verdadero ejército de investigadores, en los que se basan y se basarán las generaciones actuales y futuras para idear procedimientos, métodos e instrumental cada vez más exactos, precisos y rápidos, con

el propósito de conocer mejor la compleja naturaleza orgánica existente y la que nos seguirá ofreciendo la Síntesis.

El químico analítico ha vuelto a ocupar el lugar que le corresponde, supervisando por medio de la fiscalización de fabricación la calidad uniforme de la producción química. La transición que se va operando hacia los métodos automáticos, no le restará jerarquía, es más, le obligará a poseer una base cada día mayor de conocimientos generales químicos y físicos para poder desenvolverse meritoriamente en lo que ha sido la cuna de todas las ciencias químicas: el laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

1. ASTLE, M. J., *Trans. Electrochem. Soc.*, 92, 12 (1947), cita C. A., 42, 511 (1948).
2. BARNES R. B., *Anal. Chem.*, 20, 96 (1948).
3. BARNES, R. B., GORE, STAFFORD y WILLIAMS, *Anal. Chem.*, 20, 402 (1948).
4. BARNES, R. B., GORE, WILLIAMS, LINSEY y PETERSEN, *Anal. Chem.*, 19, 620 (1947).
5. BENNING, A. F., EBERT e IRWIN, *Anal. Chem.*, 19, 867 (1947).
6. CELSI, S. A., *Rev. centro est. farm. y bioquím.*, 32, 84 (1942).
7. CHERONIS, N. y ENRIKIN, J. B., *Semimicro Qualitative Organic Analysis*, (Th. Crowell y Co.), Nueva York, 1947.
8. DAASCH, L. W., *Anal. Chem.*, 19, 779 (1947).
9. DINSMORE, H. L. y SMITH, D. C., *Anal. Chem.*, 20, 11 (1948).
10. FENSKE, M. R., BRAUN, WIEGAND, QUIGGLE, MC CORMICK y RANK, *Anal. Chem.*, 19, 700 (1947).
11. FULLER, H. C., "The qualitative analysis of medicinal preparations", (J. Wiley y Sons), Nueva York, 1920.
12. HIPPLE, J. A., *J. Applied Phys.*, 13, 551 (1942).
13. HIPPLE, J. A., y SHEPPHERD, M., *Anal. Chem.*, 32, 21 (1949).
14. HUNTRESS, E. H., y MULLIKEN, S. P., "Identification of pure Organic Compounds" (J. Wiley y Sons), Nueva York, 1941.
15. KAMM, O., "Qualitative Organic Analysis" (J. Wiley y Sons), Nueva York, 1931.
16. KEMPF, R. y KUTTER, F., "Schmelzpunktstabellen zur Organischen Molekular Analysis" (Fr. Vieweg y Sohn) Brunswick, 1928.
17. LINGANE, J. J., *Anal. Chem.*, 20, 285 (1948).
18. MC ELVAIN, S. M., "Characterization of Organic Compounds" (Mc Millan Co.), Nueva York, 1945.
19. MEYER, H., "Lehrbuch der Organischen Chemischen Methodik" (J. Springer) Viena, 1933 y 1933, 2 tomos.
20. OPENSHAW, H. T., "A laboratory Manual of Qualitative Organic Analysis" (University Press) Cambridge, 1946.
21. ROLFSON, F. B., PENTHER y POMPEO, *Anal. Chem.*, 20, 1014 (1948).
22. ROSENTHALER, L., "Der Nachweis organischer Verbindungen. Ausgewählte Reaktionen und Verfahren" (F. Enke) Stuttgart, 1914.
23. ROTH, W. A., (R. Biedermann), "Chemiker-Kalender" (J. Springer) Berlín, 1927.
24. SANCHEZ, J. A., "Curso de Química Analítica Funcional de Medicamentos Orgánicos", (El Ateneo) Buenos Aires, 1941 y 1947, 2 tomos.
25. SHAFFER, PH. A., BRIGLIO y BROCKMAN, *Anal. Chem.*, 20, 1008 (1948).
26. SCHNEIDER, F., "Qualitative Organic Microanalysis" (J. Wiley y Sons) Nueva York, 1946.
27. SHRINER, R. y FUSON, R., "The Systematic Identification of Organic Compounds" (J. Wiley y Sons) Nueva York, 1940.
28. SMYTH, H. D., *Revs. Modern. Phys.*, 3, 347 (1931).
29. STAUDINGER, H., "Anleitung zur Organischen Qualitative Analyse", (J. Springer) Berlín, 1923.
30. STEWARD, D. S., "Physical Methods of Organic Chemistry", de A. Weissberger, 2, 1291 (Interscience Publishers, Inc.) Nueva York, 1946.
31. STEVENSON, D. P. y HIPPLE, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1588 (1942).
32. STRAIN, H., "Chromatographic Adsorption Analysis" (Interscience Publishers, Inc) Nueva York, 1942.
33. STRAIN, H., *Anal. Chem.*, 21, 75 (1949).
34. STRONG, F. S., *Anal. Chem.*, 19, 968 (1947).
35. VETTER, H., "Physikalische Methoden der Analytischen Chemie", de Böttger y otros, 3 1 (Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H.) Leipzig, 1939.
36. WESTON, F. E., "Manuel Practique d'Analyse Organique", traduc. de la 3ª edición inglesa (Dunod) París, 1921.
37. WHITNACK, G. C., *Anal. Chem.*, 20, 658 (1948).

Una Imagen Física de la Unión Covalente y de la Resonancia en Química Orgánica

C. R. NOLLER

Stanford Univ. Calif.

ES cada vez mayor el conocimiento que se tiene de las propiedades fundamentales de las moléculas orgánicas, por aplicación de los métodos de la mecánica ondulatoria, y algunos de los resultados obtenidos, comienzan a mencionarse y utilizarse en los libros de texto.

Dos aproximaciones se han utilizado para estos estudios. El de las uniones de valencia y el de los orbitales moleculares. La primera fué empleada principalmente por la escuela de Pauling y sus resultados, han alcanzado bastante difusión en los textos de química orgánica, como es fácil comprobar, por el uso que hacen muchos de ellos del concepto de resonancia, para explicar hechos de naturaleza muy diversa.

La segunda aproximación, de empleo posterior, pero muy utilizada en la actualidad, ha sido principalmente difundida en el campo de la química orgánica por obra del Prof. C. A. Coulson, de la Universidad de Oxford. En una forma muy elemental, el trabajo del Prof. C. R. Noller, que se publica en traducción, describe este método de trabajo y trata de dar una idea objetiva del mismo.

El Prof. Noller ha intentado siempre incorporar a la enseñanza de la química orgánica, los progresos realizados por medio de los estudios físicos y físico-químicos, como puede comprobarse leyendo su texto: *Chemistry of Organic Compounds* (Saunders, Filadelfia, 1951), el cual ha sido calificado de excelente, en más de una oportunidad.

El que lea con cuidado este trabajo, adquirirá una serie de nociones, que le han de permitir comprender, más fácilmente, el mecanismo de algunas reacciones orgánicas y las razones determinantes de algunas propiedades de las moléculas a base de carbono. Sobre todo, le harán más fácil la lectura de otros trabajos, en las cuales esas nociones, se aplican corrientemente. Tal el caso de la hibridación de los electrones de valencia del átomo o la noción de electrones y uniones σ y π , empleada corrientemente en toda la literatura orgánica actual.

Quien desee profundizar estos estudios, puede recurrir a dos libros recientes, uno del Prof. Coulson, *Valence* (Oxford Univ. Press, 1952). Otro de B. y A. Pullman, del Instituto de Radio de París, que se titula *Les Theories Electroniques de la Chimie Organique*. Masson, París. 1952).

* * *

El trabajo del profesor Noller que se ha traducido y se transcribe a continuación, fué publicado en el *Journal of Chemical Education*, Vol. 27, pág.

504 (1950). Agradecemos al Prof. Noller y al Director del J. Chem. Ed., Dr. N. W. Rakestraw, la autorización para efectuar esta publicación.

INTRODUCCION

El concepto de resonancia tal como se lo aplica a las moléculas orgánicas, ha sido frecuentemente mal entendido y mal aplicado, y se puede afirmar que muchos químicos orgánicos aun no tienen una idea clara del fenómeno.

La dificultad reside, al parecer, en que al químico orgánico se le han inculcado las ideas de la ligadura por pares electrónicos y la regla del octeto, y que el concepto de resonancia de Heisenberg, tal como lo aplicó Pauling a la química (1), usaba estructuras de unión con las que los químicos orgánicos estaban ya familiarizados.

Aunque el uso de las ideas convencionales sobre estructura atómica sea conveniente para desarrollar el concepto de resonancia, no puede sino dar a la mayoría de los químicos, la idea de una oscilación entre dos estructuras (2), aun cuando se haya propuesto una gran variedad de analogías mecánicas (3), biológicas y matemáticas (4), que ayudan a la comprensión del fenómeno.

Además, al estudiar estos fenómenos desde el punto de vista de las ideas convencionales sobre estructura, una mentalidad no matemática, no adquiere una imagen física del origen de la energía de unión, o de la energía de resonancia, ni tampoco sobre la naturaleza de las uniones múltiples, que generalmente están relacionadas con aquellos aspectos de la resonancia que más interesan al químico.

Simultáneamente al desarrollo del estudio de la estructura electrónica de las moléculas desde el punto de vista de las uniones de valencia, Hund, Mulliken (5) y otros desarrollaron la teoría de los orbitales moleculares.

Para la mayoría de los químicos orgánicos la base matemática de esta teoría resultó tan poco accesible como la de las uniones de valencia, y como los resultados no se habían expresado todavía mediante las fórmulas que les eran conocidas, este enfoque del fenómeno de la resonancia, permaneció desconocido para ellos.

Sin embargo, recientemente, un grupo de jóvenes químicos ingleses, en especial C. A. Coulson, ha dado a la teoría orbital una interpretación que satisface a muchos químicos orgánicos.

Aunque Coulson ha escrito ya varios excelentes artículos sobre el particular (6), el autor cree que es deseable una mayor difusión de los conceptos de la teoría de los orbitales entre los profesores de química orgánica americanos.

Antes de considerar la unión covalente, resultará beneficioso un breve resumen de la teoría de la estructura atómica, desarrollada sobre el concepto de los orbitales, aun cuando esto forma parte de muchos cursos de química general para primer año.

Orbital es un término empleado por la mecánica ondulatoria en el estudio del átomo. Se define como orbital, la función de onda asociada al movimiento del electrón (en el átomo). Puede ser considerado como la región del espacio donde es máxima la probabilidad de encontrar al electrón.

Los grupos de orbitales se clasifican en capas (niveles), y subcapas. La capa *K* consiste en un solo orbital, el *1s*. La capa *L* consiste de cuatro orbitales: una subcapa llamada orbital *2s* y otra subcapa de tres orbitales llamados *2px*, *2py* y *2pz*. Los números 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, llamados números cuánticos principales, designan las capas (niveles) principales de energía, exactamente como lo hacen las letras *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P*, *Q*. Pero indican más aún, puesto que el número cuántico es igual al número de subcapas en cada capa, y además, el número total de orbitales atómicos en una capa, es igual al cuadrado del número cuántico principal. Así por ejemplo, la capa *M* con número cuántico 3, contiene tres subcapas y nueve orbitales: un orbital *3s*, tres orbitales *3p* y cinco orbitales *3d*. La capa *N* contiene cuatro subcapas y dieciséis orbitales.

Debido a la atracción de la carga positiva del núcleo, los electrones ocupan preferentemente un orbital cercano a él. Por ejemplo, hay una mayor tendencia a ocupar un orbital *1s* que uno *2s*, y uno *2s* antes que uno *2p*.

Sin embargo, sólo dos electrones pueden ocupar un orbital determinado, y para hacerlo deben tener "spin" opuestos, es decir, deben ser afectados de manera opuesta, por un campo magnético. Los orbitales de clase *p* de un átomo, son equidistantes con respecto al núcleo y en cada uno de ellos debe hallarse un electrón antes que alguno de ellos pueda "llenarse" con dos electrones. Esta formación de pares electrónicos (dos electrones que ocupan un mismo orbital), no contribuye a la estabilidad del átomo y sólo es posible si los electrones tienen "spin" opuestos.

La distribución de los electrones en los orbitales atómicos sigue, pues dos reglas importantes: 1) un orbital no puede contener más de dos electrones y estos electrones deben tener "spin" opuestos. (Principio de exclusión de Pauli).

2º) Dos electrones no pueden ocupar un dado orbital de una dada subcapa, hasta que todos los orbitales de esa subcapa no tengan por lo menos un electrón. (Regla de Hund).

TABLA I

Distribución electrónica en los átomos de los elementos de los tres primeros períodos de la Tabla Periódica

Capa	Orbitales	Primer Período		Segundo Período							
		H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
K	1s	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
L	2s			1	2	2	2	2	2	2	2
	2px					1	1	1	2	2	2
	2py						1	1	1	2	2
	2pz							1	1	1	2

Capa	Orbitales	Tercer Período							
		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
K	1s	2	2	2	2	2	2	2	2
L	2s	2	2	2	2	2	2	2	2
	2px, y, z	6	6	6	6	6	6	6	6
M	3s	1	2	2	2	2	2	2	2
	3px, y, z			1	2	3	4	5	6

En la tabla I se da la distribución electrónica para los tres primeros periodos de la tabla periódica. Como se ve, la formación de pares electrónicos sólo comienza en el oxígeno, que tiene un par de electrones en uno de sus tres orbitales *p* y un electrón en cada uno de los dos restantes.

El número de electrones sin "parear" decrece hasta uno para el flúor, y en el neon todos los orbitales de todas las capas contienen ya dos electrones. Los átomos del tercer período no tienen electrones en orbitales *3d*, pero esas orbitales pueden ser ocupadas por electrones en el caso de unión química, formación de iones complejos o en estados excitados. No existen orbitales *1p* ó *2d* que correspondan respectivamente a las orbitales *2p*, *3p* ó *3d*.

ORBITALES MOLECULARES Y UNIONES COVALENTES

La unión covalente se presenta a primera vista como una paradoja. Los electrones sólo pueden repelerse, y el "pareo" de electrones no puede explicar la liberación de energía en una unión covalente. Sin embargo, la molécula de H_2 tiene una estabilidad mayor en 103 kcal/mol que dos átomos de hidrógeno. La razón parece ser que dos núcleos de hidrógeno pueden actuar como un solo núcleo de carga + 2. Un electrón cuyo orbital englobe a ambos núcleos será atraído más fuertemente que si encerrara a un solo núcleo de carga + 1, por lo tanto el electrón pasa a ocupar una nueva orbital que abarca a ambos núcleos, y en el proceso se libera energía. Dado que los orbitales de este tipo son los responsables de la formación de las moléculas.

las, se llaman orbitales moleculares. Ellos obedecen también, como los orbitales atómicos al principio excluyente de Pauli: dos electrones pueden ocupar el mismo orbital molecular si tienen "spin" opuestos, pero un tercer electrón deberá ocupar un orbital de energía mayor.

DIRECCION DE LOS ORBITALES DE UNION

Los orbitales atómicos representan regiones del espacio, donde muy probablemente se hallará un electrón. La probabilidad es más alta aún si se trata de un orbital molecular. Por lo tanto, cuando los orbitales de dos átomos puedan superponerse o

formar una molécula de hidrógeno, sus orbitales s se superponen parcialmente, y el par de electrones engloba a ambos núcleos, como lo indica la fig. 2. Este orbital, que indica la posición media en el tiempo del par de electrones de valencia, es el nuevo orbital molecular. Debido a su simetría y su parecido con el orbital s , se lo llama orbital de tipo σ (sigma). Al mecanismo de unión que resulta de la superposición parcial de dos orbitales s se lo llaman ligadura $s-s$.

En los elementos del segundo período el orbital $1s$ tiene aproximadamente el tamaño del orbital del hidrógeno dividido por el número atómico. Por ejemplo, el orbital $1s$ del oxígeno tiene un tamaño aproximadamente ocho veces menor que el del H.

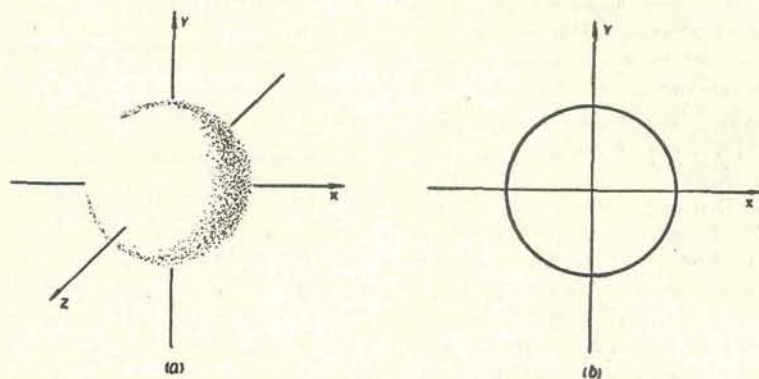


Fig. 1 — Representación de un orbital atómico $1s$; a) en perspectiva; b) sección a través del núcleo.

englobarse será grande la tendencia de los electrones a ocupar un orbital molecular, y cuanto mayor esta tendencia, más fuerte la ligadura.

Los orbitales atómicos tienen una distribución definida en el espacio. Los orbitales s son esferas de centro en el núcleo, fig. 1. En estas figuras no

El orbital $1s$ está rodeado por el $2s$ que es también una esfera de centro en el núcleo, y que tampoco tiene, por su simetría, ninguna posición privilegiada para las uniones.

Los electrones de los orbitales $2p$ se hallarán con la mayor probabilidad en regiones del espacio

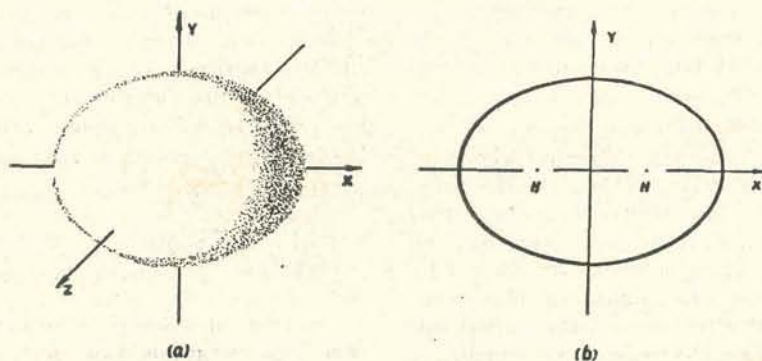


Fig. 2 — Representación de un orbital molecular tipo σ en la molécula de hidrógeno: a) en perspectiva; b) sección a través de ambos núcleos.

se pretende dar la distribución radial del electrón en el orbital, sólo se trata de indicar el espacio en el que se podrá encontrar al electrón la mayor parte del tiempo. Dada su simetría, un orbital s puede superponerse a otro orbital tanto en una dirección como en cualquier otra, por lo tanto la tendencia a formar ligaduras es igual en todas direcciones.

Cuando dos átomos de hidrógeno se unen para

parecidas a la de la fig. 3. Estos orbitales poseen un plano nodal, es decir, un plano en el cual la probabilidad de encontrar a un electrón es cero. Los tres dibujos de la figura, que representan los tres orbitales $2p$ están orientados en tres direcciones entre sí, x , y , z , de ahí que los átomos que al formar uniones químicas lo hacen por medio de orbitales p (ej. oxígeno y nitrógeno) tienden a formar ligaduras que dejan entre sí ángulo de 90° . La

unión de dos átomos de hidrógeno con uno de oxígeno para formar una molécula de agua se muestra en la fig. 4. La tercer orbital p del oxígeno, que contiene dos electrones y que es perpendicular al plano del dibujo, se ha representado por un círculo alrededor del núcleo de oxígeno. Cuando el oxígeno está

HIBRIDACION DE LOS ORBITALES DE VALENCIA

Observando la distribución electrónica en los átomos dada en la tabla I, podrá creerse que el berilio fuese químicamente inerte, puesto que la orbital $2s$

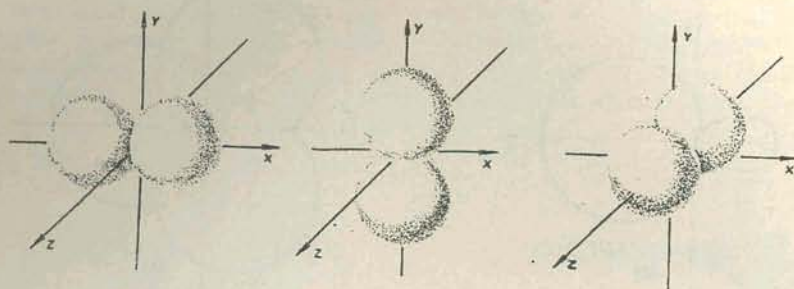


Fig. 3 — Representación en perspectiva de los orbitales atómicos p_x , p_y , p_z .

unido (como en el caso del agua), a otros dos átomos, dos de sus seis electrones de valencia están en orbitales moleculares de tipo sigma, dos están en el orbital atómico $2s$ y dos en un orbital atómico $2p$. Aunque los orbitales atómicos p del oxígeno forman

tiene ya dos electrones; de igual manera, el boro resultaría monovalente y el carbono, divalente, puesto que tienen respectivamente sólo uno y dos electrones sin aparear en sus orbitales $2p$. Sin embargo, al intervenir en combinaciones químicas los átomos

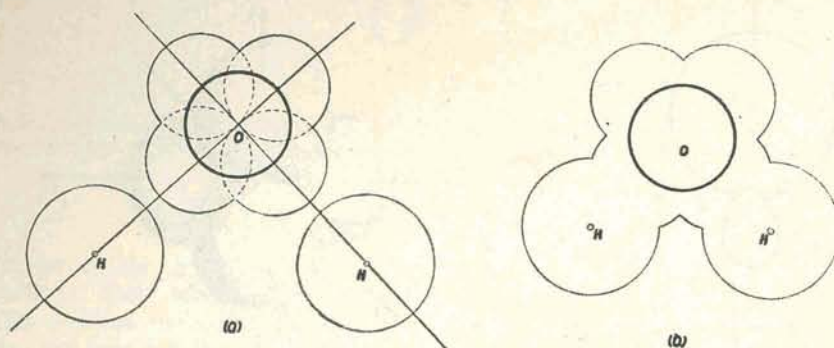


Fig. 4 — a) Orbitales atómicos del oxígeno y del hidrógeno antes de la unión; b) Después de la unión.

ángulos de 90° , las mediciones espectroscópicas demuestran que las uniones H-O forman ángulos de 105° . Análogamente las uniones nitrógeno-hidrógeno en el amoníaco forman ángulos de 107° entre sí. Aparentemente, en ambos casos la repulsión electros-

tienen tendencia a utilizar sus orbitales en la forma más completa posible. Así, si se va a realizar una combinación química el orbital $2s$ y un orbital $2p$ pueden transformarse en *dos orbitales híbridos sp* , fig. 5, cada uno de los cuales contiene un electrón y

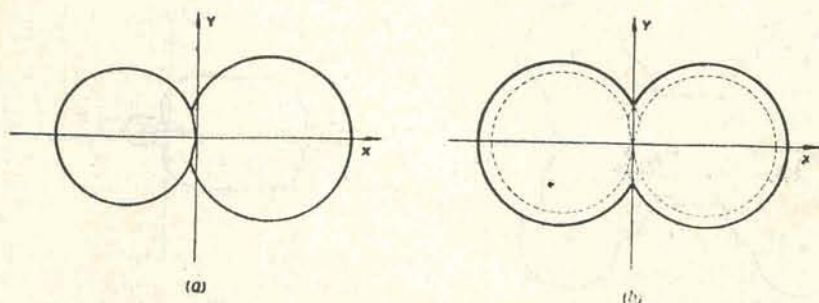


Fig. 5 — Sección de: a) un solo orbital $s-p$ híbrido; b) dos orbitales híbridos.

tática mutua de los núcleos de hidrógeno aumenta el ángulo de unión. Además se produce en cierta medida un fenómeno llamado *hibridación sp^3* que analizaremos más adelante y que tiene el efecto de abrir más aún el ángulo de valencia.

es capaz de englobar parcialmente un orbital de otro átomo, para dar un orbital molecular de tipo sigma, formándose así una fuerte ligadura covalente. La hibridación de dos orbitales atómicos se llama *hibridación digonal*. Las ligaduras formadas por un hí-

brido digonal forman entre sí un ángulo de 180° . Así, las moléculas de sustancias del tipo del cloruro mercurico tienen en fase gaseosa una estructura lineal.

El orbital $2s$ y dos orbitales $2p$ pueden sufrir una

hibridación sp^3 que están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, formando ángulos de $109^\circ 28'$. Estos orbitales constituyen el mecanismo de unión en la combinación del átomo de carbono con otros cuatro átomos.

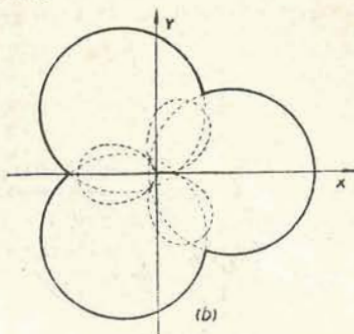
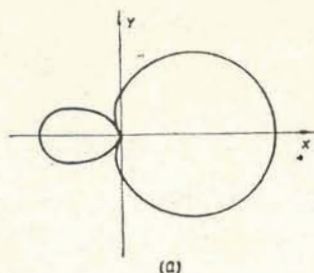


Fig. 6. — a) Sección de un solo orbital atómico híbrido sp^2 ; b) Tres ídem.

hibridación trigonal, fig. 6, dando tres nuevas orbitales llamadas orbitales sp^2 (el índice indica que se han utilizado dos orbitales p). Tanto la hibridación digonal como la trigonal se producen solamente cuan-

DOBLES Y TRIPLES LIGADURAS

En los procesos de hibridación y combinación química subsiguiente, se libera energía. En la formación de compuestos del carbono se libera un máximo

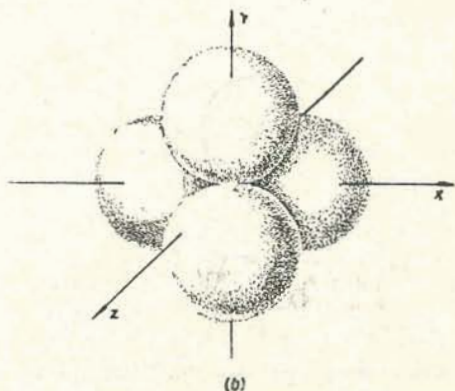
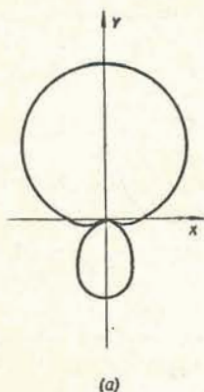


Fig. 7 — a) Sección de un solo orbital híbrido sp^3 ; b) Cuatro ídem en perspectiva.

do el átomo va a combinarse químicamente. Los tres orbitales híbridos resultantes de una hibridación trigonal forman ángulos de 120° entre sí y se hallan en un mismo plano. La formación de moléculas del

de energía cuando un átomo de carbono se combina con otros cuatro átomos o grupos atómicos usando los cuatro orbitales híbridos sp^3 ; pero un átomo de carbono puede también combinarse con sólo tres áto-

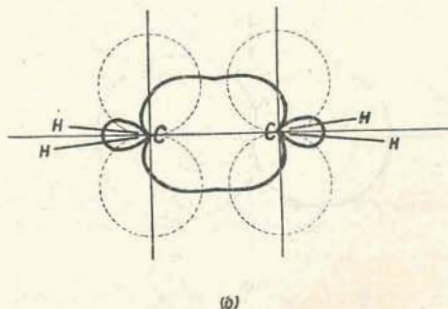
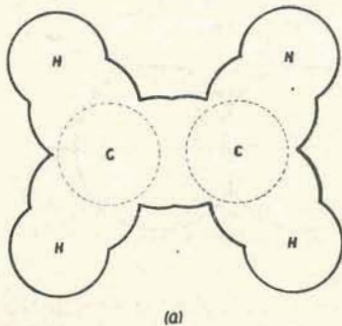


Fig. 8 — a) Sección de la molécula de etileno, antes de la formación de la ligadura π , a través de los átomos de carbono e hidrógeno; b) Idem a través de los átomos de carbono y perpendicular al plano de los átomos de hidrógeno.

tipo del trimetil boro se produce gracias a la hibridación trigonal.

Por último, el orbital $2s$ puede hibridarse con los tres orbitales p , fig. 7, resultando cuatro orbitales

mos, p. ej., en el etileno, el formaldehído y las iminas, o con sólo dos átomos como en el acetileno, o en los nitrilos. Estos compuestos los forma utilizando los orbitales híbridos sp^2 o sp . Así, en el etileno, cada

átomo de carbono se une por medio de tres orbitales sp^2 a un átomo de carbono y dos de hidrógeno. La superposición de sendos orbitales de cada átomo de carbono forma una ligadura sp^2-sp^2 entre ellos. Los cuatro orbitales restantes (dos en cada átomo de carbono) engloban parcialmente los orbitales s de cuatro átomos de hidrógeno formando cuatro ligaduras $s-sp^2$. Todas estas ligaduras son orbitales moleculares de tipo sigma y forman ángulos de 120° entre ellas. En estos orbitales se hallan tres de los cuatro electrones de valencia del C; queda por con-

los orbitales $2p$ que en las orbitales híbridas sp^2 , el enlace es menos estable que la ligadura σ .

La energía de una ligadura σ entre dos átomos de carbono, es aproximadamente 80 kcal/mol, mientras que la de una ligadura π es solamente 60 kcal/mol. Los electrones π no son tan fuertemente atraídos hacia el núcleo como aquellos que forman uniones de tipo σ , y además, como se verá más adelante (resonancia), pueden englobar más de dos núcleos; por estas dos razones se les asigna frecuentemente el nombre de electrones móviles, mientras que a los

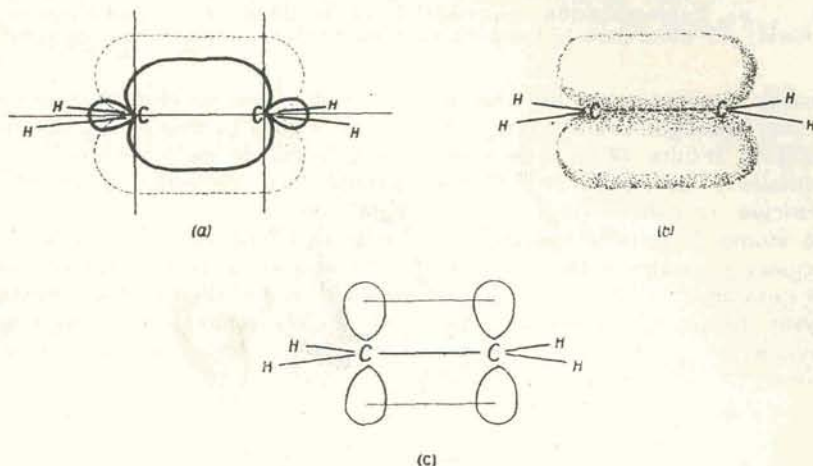


Fig. 9 — La molécula de etileno después de la formación de la ligadura π ; a) Sección a través de los átomos de carbono y perpendicular al plano de los átomos de hidrógeno; b) Idem en perspectiva; c) Idem esquematizado.

siguiente un electrón en un orbital atómico p en cada átomo de carbono. Este orbital es perpendicular al plano de las uniones carbono-hidrógeno. La fig. 8b representa una sección normal a este plano, y la fig. 8a representa la sección que lo contiene. La molécula de la fig. 8 adquiriría una mayor estabilidad si los dos electrones que ocupan orbitales p monocéntricos (engloban a un solo núcleo) pudieran ocupar un orbital molecular dicéntrico (englobar a ambos núcleos). La formación de dicho orbital sería posible si ambos orbitales p se superpusieran suficientemente. Dado que los orbitales p son perpendiculares a los planos de los metilenos, pueden superponerse con mayor facilidad cuando estos planos son coincidentes. En esta posición los dos orbitales p se fusionan para dar un orbital molecular cuya forma es la que indica la fig. 9. En esta orbital se hallan los dos electrones. La fig. 9 es la misma sección que 8b, pero después de la formación de este último orbital molecular.

La fig. 9c es una representación esquemática conveniente; en ella los ocho indican los orbitales p y las líneas delgadas que los unen indican la superposición con formación del orbital molecular.

Dada la presencia de un plano nodal, este orbital molecular tiene cierto parecido con un orbital p , por lo que a este tipo de enlace se lo llama *enlace π* y a los electrones que lo forman, *electrones π* . Debido a que el grado de superposición es menor en

electrones σ se los llama electrones localizados. La baja estabilidad de la unión π (mayor energía de los electrones) da cuenta de la mayor reactividad de la ligadura π , es decir de la tendencia a formar uniones σ más estables con otros átomos. De ahí que los electrones π se designen también como electrones de no saturación. La unión π explica convenientemente la falta de libertad de rotación alrededor de una "ligadura doble" entre dos átomos de carbono, puesto que la unión π tiene máxima estabilidad, cuando hay máxima superposición de los orbitales p , y esto sucede solamente cuando los ejes perpendiculares al plano nodal son paralelos. Otro efecto observable de la formación de una ligadura π es el acortamiento de la distancia entre los átomos de carbono. La distancia interatómica en una "ligadura simple" carbono-carbono es de 1,54Å, mientras que en una "ligadura doble" es de 1,34Å, es decir, que los núcleos están ligados con mayor fuerza cuando se hallan rodeados de un par adicional de electrones.

En las "ligaduras dobles" $C=O$ y $C=N$, hay una estrecha analogía con lo expuesto anteriormente. En el metanal el átomo de carbono usa tres orbitales de tipo sp^2 para formar ligaduras de tipo σ con dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno. Queda restante un electrón en un orbital p del átomo de carbono, además uno de los orbitales p del oxígeno contiene un solo electrón (ver tabla); estas dos orbitales se superponen formando un orbital molecular π en

el cual se hallan los dos electrones. La "ligadura doble" $C=N$ es similar a la anterior, fig. 10.

Razonando análogamente se describe el "triple enlace". En el acetileno cada átomo de carbono está unido a solo dos átomos. Por lo tanto, la formación

de carbono, los orbitales moleculares forman ángulos de aproximadamente 120° entre sí y se hallan en un plano. Estas uniones indicadas usualmente por un guión, utilizan tres de los cuatro electrones de valencia del átomo de C. Cada átomo de oxígeno



Fig. 10 — a) Representación esquemática de la ligadura carbono-oxígeno en el metanal; b) Idem para la ligadura carbono-nitrógeno en una base de Schiff.

de la molécula se realiza gracias a una hibridación $s-p$ y las ligaduras están sobre la misma recta. La unión primaria entre $C-C$ resulta de la superposición $sp-sp$ de los orbitales y las ligaduras $C-H$ resultan de la superposición $sp-s$ dando lugar a una molécula lineal. Cada átomo de C tiene todavía dos orbitales p de direcciones normales entre sí y que contienen un electrón cada uno.

Estos orbitales se superponen dos a dos formando dos orbitales moleculares π cuyos planos modales se cortan en ángulo recto. La fig. 11 a) muestra el

contribuye con un electrón (de sus seis electrones de valencia para formar dichas uniones). Dos electrones de valencia de cada átomo de oxígeno están en un orbital $2s$ y dos están en un orbital $2p$; hay por lo tanto un electrón disponible sobre cada átomo de oxígeno. Como en la ionización del protón del grupo carboxilo adquiere un electrón, quedan en total cuatro electrones disponibles. Quedan tres orbitales p , uno en el átomo de carbono y uno en cada átomo de oxígeno; estos orbitales pueden girar hasta que sus ejes sean paralelos, y perpendiculares al plano

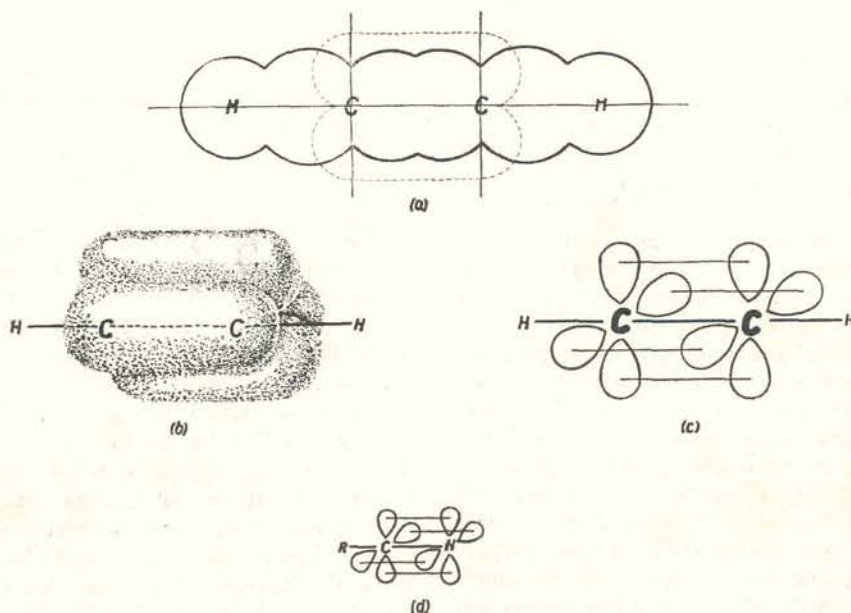


Fig. 11 — Molécula de acetileno; a) Sección α través de un orbital molecular π ; b) Uniones π en perspectiva; c) Idem esquematizada; d) Representación esquemática de la ligadura carbono-nitrógeno en los nitrilos

corte al través de los orbitales σ y uno de los orbitales π . El segundo orbital π es perpendicular al plano del dibujo. La fig. 11 b) da una representación de los orbitales en perspectiva, y la fig. 11 c) es la representación esquematizada de esa estructura. La 11 d) representa la "triple ligadura" en los nitrilos.

RESONANCIA

En el ion carboxilato las uniones primarias entre el átomo de carbono y los tres grupos a los que está unido resultan de la presencia de los electrones en cada uno de los tres orbitales de tipo σ . Debido a la hibridación sp^2 de los orbitales atómicos del átomo

de los orbitales σ . Si el orbital p del átomo de carbono se superpone con el de uno de los átomos de oxígeno para formar un enlace π , éste podrá contener dos electrones, el par restante podría ocupar el orbital p del otro átomo de oxígeno. Esta configuración se representa esquemáticamente en la figura 12 por a) y por la estructura convencional b).

El orbital p del átomo de carbono podría superponerse con igual facilidad con el de cualquiera de los dos átomos de oxígeno, esto está indicado en la figura c) y d). Cualquiera de las dos estructuras a) ó c) sería más estable que una que contuviera un electrón en cada uno de los dos orbitales p (una en

el átomo de carbono y otra en el de oxígeno), porque en los dos casos ambos electrones pueden englobar dos núcleos positivos. Sin embargo, teniendo en cuenta que el orbital p del carbono puede superponerse a la orbital de cualquiera de los átomos de oxígeno, surge la posibilidad de formación de un orbital molecular que englobe los tres núcleos; en ese caso el par de electrones tendría una energía aún menor que en a) o en c). Fig. 12 e . Hay dos orbitales moleculares posibles de este tipo: uno con un plano nodal, otro con dos planos nodales perpendiculares entre sí, en ellos pueden disponerse los dos pares de electrones.

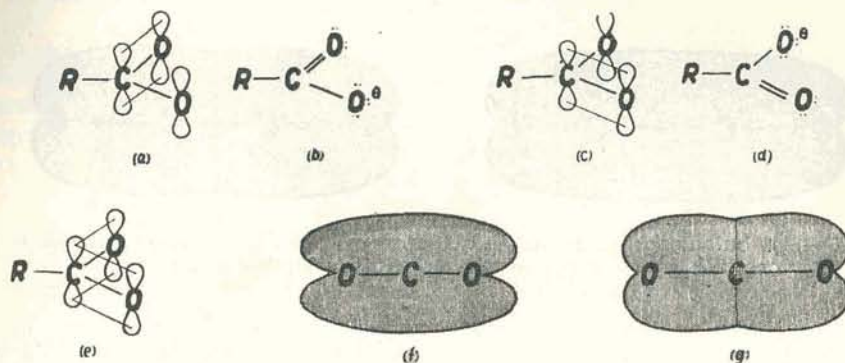


Fig. 12 — Resonancia en el ion carboxilato.

Aunque el orbital g) con dos planos nodales tiene una energía un poco mayor que el de un solo plano nodal, la energía total de dos electrones en g) y dos en f) es menor que la energía total de dos electrones en un orbital dicéntrico y dos en un orbital p como en a) o c).

Esta formación de orbitales moleculares que abarcan más de dos núcleos positivos es el fenómeno al cual se le aplica generalmente el nombre de resonancia en su acepción química. Fijada esta idea es más

aunque aparentemente la posibilidad de superposición de los orbitales p sea idéntica. En realidad en el grupo carboxilo no dissociado b), el orbital p del átomo de oxígeno que pertenece al OH se superpone mucho menos con el del átomo de carbono porque la ligadura con el átomo de hidrógeno produce una deficiencia de electrones en el oxígeno oxhidrónico. Dicho de otra manera debido a que el oxígeno oxhidrónico tiene dos electrones más formando ligadura, es menos apto para contribuir con electrones a la



Fig. 13 — Orbitales p disponibles para la formación de ligaduras π ; a) en el ion carboxilato; b) en el carboxilo no dissociado.

fácil visualizar el significado de la afirmación de que el ion carboxilato es el "híbrido de resonancia" de las estructuras b) y d), e interpretar el significado del símbolo:



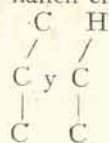
Queda sentado por la discusión precedente que estas dos estructuras no existen en la molécula, ni existe una oscilación entre ambas. El concepto de "híbrido de resonancia" no es más que un simbolismo conveniente para indicar que existe resonancia.

formación de un orbital π . De ahí que en este caso sea mayor la tendencia a formar un orbital dicéntrico, es decir una "ligadura doble", que un orbital tricéntrico, fig. 13.

La formación de "dobles enlaces conjugados" no es más que la formación de orbitales moleculares policéntricos, fig. 14. Tomemos como ejemplo el 1-3 butadieno. Al formarse las uniones por medio de orbitales híbridos sp^2 , queda un electrón en un orbital p sobre cada átomo de C. La superposición de estos orbitales permite la formación de dos orbitales moleculares cada uno de los cuales engloba a los

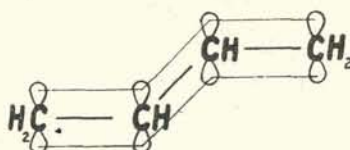
cuatro núcleos. De estos dos orbitales π el de menor energía tiene un solo plano nodal, mientras que el segundo, de energía un tanto mayor tiene dos planos nodales. Con todo, la energía total de los electrones en estos orbitales policéntricos es menor que si los electrones estuvieran situados en los orbitales dicéntricos de dos "dobles enlaces" aislados el uno del otro. Si una ligadura simple adicional separa las dos

120° y que determinan que los átomos de carbono se hallen en un plano y que todas las uniones

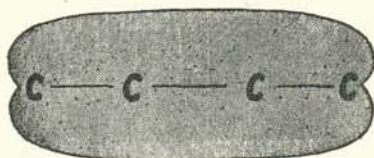


sean de 120°. Estas uniones de tipo σ

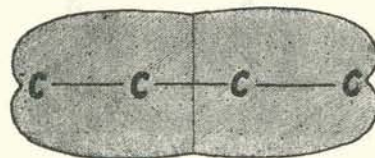
se indican con el guión convencional. Sobre cada



(a)



(b)



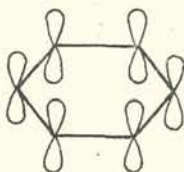
(c)

Fig. 14 — 1,3 butadieno: a) Representación esquemática de la superposición de los orbitales p ; b) y c) Las dos clases de orbitales π .

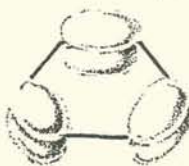
"dobles ligaduras", como es el caso en el 1-4 pentadieno, los orbitales p en los carbonos dos y cuatro no pueden superponerse; no aparecen por lo tanto las propiedades especiales del sistema conjugado.

El benceno es un ejemplo clásico de resonancia.

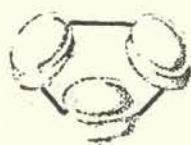
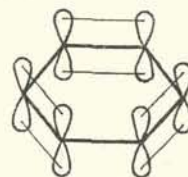
átomo de carbono queda ahora un electrón en un orbital p como indica la figura 15 a. Si estos orbitales se superpusieran de a tres pares se obtendría una u otra de las estructuras de Kekulé, fig. 15 b y c. Sin embargo, como cada orbital puede superponerse con



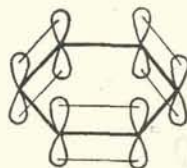
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 15 — Resonancia en el benceno.

Cada átomo de carbono irá unido en la molécula a otros tres átomos. De ahí que en la unión se produzca una hibridación sp^2 en los orbitales atómicos de los átomos de carbono; éstos forman tres orbitales moleculares de tipo σ que dejan entre sí ángulos de

igual facilidad con cualquiera de los dos adyacentes, los seis orbitales se superponen mutuamente como indica la figura 15 e, dando un orbital circular de tipo π , que asemeja dos argollas superpuestas. En la fig. 15 c las líneas finas que unen los orbitales p

representan la superposición parcial y mutua de estos, los segmentos gruesos indican ligaduras de tipo σ entre los átomos. El movimiento de los electrones π alrededor de seis núcleos positivos en vez de dos, da cuenta de la mayor estabilidad de este sistema y de la gran energía de resonancia el anillo aromático.

Como se explicó para el ion carboxilato el orbital molecular π sólo puede contener dos electrones, por lo tanto debe haber además otros dos orbitales π para los cuatro electrones restantes. Estos engloban también a los seis núcleos pero se diferencian del anterior en tener cada uno un plano nodal perpendicular al plano del anillo, además del plano nodal que coincide con éste.

Una sencilla extensión de los principios desarrollados aquí, permite visualizar la interacción de los electrones nucleares con los átomos de halógenos, oxígeno y nitrógeno, unidos al núcleo, o con los de los grupos no saturados conjugados con el nú-

cleo. La teoría de los orbitales moleculares permite también formarse una imagen clara y comprensible de lo que ocurre cuando una molécula orgánica absorbe radiaciones visibles o ultravioletas (7).

BIBLIOGRAFIA CITADA

- (1) Pauling, L.—"The Nature of The Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca 1939.
- (2) Wheland, G. W.—"Advanced Organic Chemistry", John Wiley and Sons, New York 1949, p. 18.
- (3) Referencia 1: p. 11; Wheland, G. W.—"The Theory of Resonance", John Wiley and Sons, New York 1944, p. 18.
- (4) Referencia 2: p. 392 y 404.
- (5) Mulliken, R. S.—"Phys. Rev.", 41, 49 (1932).
- (6) Coulson, C. A.—"Proc. Roy. Soc. Edinburgh", 41, 115 (1941); "Endeavour", 6, 47 (1947); "Quarterly Rev. Chem. Soc.", 1, 144 (1947).
- (7) Bowen E. S.—"Chemical Aspects of Light", Oxford Univ. Press, London 1946.

COMENTARIOS DE LIBROS

"QUESTIONS SCIENTIFIQUES". (Cuestiones Científicas). — III. QUIMICA (Ed. de la Nouvelle Critique, Paris, 1953).

Entre las ediciones de "La Nouvelle Critique" figura este volumen recientemente aparecido, dedicado a la química, y que sigue a los dos primeros que se referían a problemas de Física y de Biología. El objeto de los editores ha sido hacer conocer al mundo occidental los debates y discusiones que se suscitaron en la Unión Soviética sobre problemas fundamentales en ciencia; este volumen, en particular, está dedicado a la teoría de la estructura en Química Orgánica así como a la posición de la teoría de la resonancia en Química teórica.

Como observación previa, consideramos que es un acierto la publicación de estos volúmenes, por ser prácticamente la única fuente de que disponemos para conocer las opiniones de los científicos rusos en vista de las dificultades que existen para conseguir bibliografía de ese país y del escollo no pequeño que ofrece el idioma ruso. Si bien es justo reconocer que este último está en manos del lector superar, no ocurre lo propio con el primero, al extremo que poco a poco se va haciendo cada vez más difícil conseguir revistas extranjeras.

El volumen que comentamos, contiene diez trabajos, comenzando con una conferencia de N. D. Sokolov sobre la teoría de la estructura en Química Orgánica, a la que sigue un interesante trabajo del físico E. I. Adirovich, sobre el papel de la mecánica cuántica en química, y de dos artículos de Kedrov titulados: "Contra el idealismo en química orgánica" y "Respuestas a algunas cuestiones". A continuación, Syrkin hace la crítica de sus errores; finalmente, hay varios trabajos destinados a exaltar la obra de Boutlerov. El volumen se cierra con un "Balance de la Conferencia", a cargo de Reoutov, y de un llamado al entendimiento internacional de los hombres de ciencia, a cargo de Nesmeianov, presidente de la Academia de Ciencias de la URSS.

De los trabajos citados, el de Sokolov informa que en junio de 1951 la Sección de Ciencias Químicas de la Academia de Ciencias de la URSS realizó una Conferencia, cuyo fin era discutir el problema de la estructura en química orgánica, congreso al que asistieron más de 400 hombres de ciencia. La Conferencia debió considerar un informe redactado por Tere-nine, Kondrantiev, Knouniantz, Korchak, Kabatchnik y el propio Sokolov. El informe dedica amplio lugar a la teoría de Boutlerov y su discípulo, Markovnikov, sobre la influencia recíproca de los átomos en la molécula y su capacidad de reacción. Las ideas fundamentales del célebre químico ruso primeramente citado, pueden resumirse en estos principios: 1) La molécula debe poseer una estructura perfectamente determinada, es decir, una repartición de átomos en el espacio, con cierto orden y sucesión de ligaduras; 2) Las propiedades químicas de las sustancias dependen directamente de la estructura química de las moléculas, la cual puede ser determinada por medios químicos; y 3) La influencia mutua de los átomos en la molécula es de importancia primordial para el comportamiento químico y las propiedades de las moléculas; además, hay que distinguir entre la influencia recíproca de átomos indirectamente ligados y de átomos directamente ligados. Boutlerov hacía resaltar este último factor, subrayando la importancia del hecho de que en la formación de moléculas, aparecen nuevas cualidades que no se encuentran en los átomos aislados y que son precisamente características del conjunto de ellos. Esta es una de las ideas directrices de los químicos rusos y es una idea materialista dialéctica; basados en ella, aquellos atacan las ideas reduccionistas de los químicos teóricos occidentales, que pretenden reducir la química a la física, y en particular, a la mecánica cuántica (reducción mecanicista).

Conviene destacar que, en general, los químicos rusos no se oponen al empleo de la mecánica cuántica y de sus métodos de aproximación —como erró-

neamente se informó hace algún tiempo— sino a ciertas concepciones que han surgido a raíz de la aplicación de estos métodos de cálculo, en particular, a las teorías de la resonancia de Pauling, y a la de la mesomería de Ingold. La posición de químicos como Tchelinzev —que propuso una “nueva teoría de la estructura”— y otros más, que criticaron el uso de los métodos cuánticos a la química, ha sido rechazada estableciéndose que tal postura es anticientífica y carece de fundamento. Bueno es hacer notar, de paso, que en el mundo occidental son muchísimos los químicos que también se oponen a la aplicación de métodos cuánticos, y aun de mucho menos que la teoría cuántica. En nuestro país tenemos ejemplos bien típicos y perfectamente conocidos por todos.

Las críticas dirigidas a la teoría de la resonancia, que alcanzan también a la mesomería, están basadas en el carácter meramente especulativo e idealista de dicha teoría y en su consiguiente esterilidad. Para entender bien la terminología, es bueno decir que la mayoría de los hombres de ciencia soviéticos suelen guiarse en sus investigaciones por los principios del “materialismo dialéctico”; posición filosófica que está en abierta oposición tanto al idealismo, como al empirismo lógico y al “Machismo”. (*)

Interesante es el trabajo de J. D. Syrkin, químico teórico ruso muy conocido en el mundo occidental a raíz de la publicación, conjuntamente con Diatkina, de una monografía sobre la unión química y la estructura de las moléculas. Syrkin reconoce haber cometido errores graves al aceptar sin mayor crítica la teoría de la resonancia y acepta que la “resonancia de estructuras” es una noción que aparece únicamente en función de un método de cálculo, concordando con la observación de que la crítica de la concepción de la resonancia no concierne a la esencia de los métodos cuántico mecánicos de cálculo de las moléculas. De inmediato, Syrkin plantea nuevos problemas que debe enfrentar la química orgánica, tales como las distancias interatómicas en el dibencilo, su energía de disociación anormalmente baja; el problema similar del clorhidrato de geranilamina; las distancias interatómicas en el hexafluoretano y en el clorhidrato de hidrazina; y varios otros problemas más.

Llama la atención cierto escepticismo que se advierte en el químico ruso citado con respecto a la aplicación de los métodos de aproximación para calcular los estados de las moléculas; aquí es bueno poner de manifiesto que tal actitud no es compartida por muchos químicos teóricos, como ellos mismos lo hacen notar.

Como observación al margen del aspecto científico, el comentarista quisiera hacer notar que el modo como se expresan los químicos rusos quizás pueda extrañar a los occidentales poco habituados a ese mo-

do áspero y agudo de expresarse. Ello debe atribuirse a la inflexibilidad con que llevan a cabo su lucha ideológica y filosófica, basados en el materialismo dialéctico, así como al carácter polémico que caracteriza a estos debates. Además, quizás convenga destacar —y esto como un llamado de atención— que entre los hombres de ciencia occidentales, en general, es notable el desconocimiento de una doctrina filosófica tan importante— cualquiera sea la posición que se adopte con respecto a ella—, lo cual puede conducir muchas veces a malentendidos con los hombres de ciencia orientales.

Finalmente, llama la atención la frecuente apelación a argumentos de carácter ideológico y político que suelen hacer algunos hombres de ciencia soviéticos. Ello indudablemente no siempre ayuda a aclarar los problemas científicos.

J. F. Westerkamp

QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA (incluyendo Semimicroanálisis Cualitativo), por Arthur I. Vogel Versión castellana de Miguel Catalano y Elsiades Catalano. 634 págs. — 70 figuras— 55 tablas. Buenos Aires, Editorial Kapelusz, 1953.

La incorporación de esta obra a la bibliografía castellana completa el grupo más notable de textos para la enseñanza y práctica del análisis inorgánico cualitativo. La orientación clásica, que prevalece, ha sido atenuada con la inclusión del semimicroanálisis y sus técnicas modernas.

El libro se divide en nueve capítulos, a saber: I. Bases teóricas del análisis cualitativo; II, Operaciones analíticas; III, Reacciones de los aniones; V. Análisis cualitativo sistemático de sustancias inorgánicas; VI, Modificación del análisis sistemático por la presencia de ácidos orgánicos, silicatos, boratos, fluoruros y fosfatos; VII, Reacciones de algunos de los elementos raros; VIII, Análisis cualitativo sistemático de sustancias inorgánicas para estudiantes elementales; IX, Semimicroanálisis cualitativo. El apéndice incluye tablas, preparación de soluciones, modelos de análisis y bibliografía.

La parte teórica desarrolla en cien páginas las bases químico-físicas del análisis cualitativo, refiriéndose extensamente a las soluciones acuosas. El tratamiento de cada tema es detallado y claro, a lo cual contribuyen numerosos ejemplos prácticos y figuras, con lo cual se cubren acabadamente las exigencias de un curso universitario.

La descripción de las técnicas analíticas se divide en vía seca y vía húmeda, e incluye los procedimientos microanalíticos más importantes, entre los que se destaca la filtración a presión según Barber, que es una alternativa utilísima para la centrifugación.

Las reacciones de cationes y aniones han sido seleccionadas con muy buen criterio y estudiadas con detalle en cuanto a sensibilidad e interferencias. Es preferible conocer con amplitud pocas reacciones fundamentales y no muchas verbalmente. Al terminar cada división de cationes se da un cuadro con la

*) Al respecto pueden consultarse:

Ph. Franck: “Entre la Física y la Filosofía”. Ed. Losada, pág. 127.

Engels: “Dialéctica de la Naturaleza” y “Anti Dühring”.

Lenin: “Materialismo y Empirio-crítica”.

"marcha" separativa, pero los aniones no son tratados aquí desde este punto de vista sino en el capítulo siguiente.

Los métodos para el análisis sistemático de las sustancias inorgánicas abarcan unas cien páginas incluyendo los casos en que se encuentran presentes aniones que interfieren. Estos dos capítulos constituyen la culminación del libro en su esencia, y muestran de manera magistral y clara los procedimientos más adecuados para obtener resultados definitivos en el análisis cualitativo de muestras inorgánicas. Los cuadros de marcha indican aquí las cantidades de reactivos a usar.

Los elementos raros son estudiados en forma similar a los cationes comunes con reacciones y separaciones bien elegidas.

El capítulo dedicado al semimicroanálisis trata extensamente las técnicas más importantes, en particular la filtración a presión. Luego se dan tablas de separación con reacciones de reconocimiento diferentes a las utilizadas en el análisis macro.

El contenido de este libro es de una solidez informativa y formativa que hace honor a su autor. Merece llamar la atención sobre las gradaciones establecidas para estudiantes elementales y superiores, esfuerzo didáctico que se justifica sobre todo en los países donde la enseñanza del análisis cualitativo comienza en el nivel medio. Sin embargo, la repetición de temas, aún no mostrando identidad absoluta, im-

plica una extensión sólo aceptable en aras al método de enseñanza y a conveniencias didácticas no compartidas en este caso por todos los autores y profesores de la materia. El tratamiento de los cationes raros por separado, si bien luego se los incluye en marchas generales, también es pasible de la crítica anterior.

La presentación tipográfica es excepcional por su claridad y ordenación, sus esquemas y tablas. Se ha cuidado de mantener un nivel de calidad que exalta el contenido de este libro, atendiendo a que la forma realce los méritos de fondo. Prácticamente no se pueden señalar erratas notables.

La traducción merece una mención particular por sus características. Ha sido realizada por dos prestigiosos especialistas, padre e hijo, en un estilo que, respetando el original, posee mérito propio. El criterio en cuanto a tiempo para completarla, concedido por la editorial, también es digno de encomio, pues a veces se atiende excesivamente al aspecto comercial de la velocidad de publicación, importante sin duda, pero no como para sacrificarle la calidad de una traducción. El único detalle que llama la atención es el uso de telurio por teluro, en cuyo caso correspondería teluriosos.

Bien se puede glosar a los traductores diciendo que la analítica es la base de todo conocimiento químico y un libro de tales méritos sobre ese tema contribuye honesta y sabiamente al progreso del país. —Ariel H. Guerrero.

REGULADOR DE CAUDAL

Una firma británica está fabricando un nuevo instrumento regulador de caudal conocido con el nombre de "Flostat". Se construye en tres tamaños, para caudales de unos 45 a 13.000 litros (10 a 3.000 galones) por hora y tiene por finalidad el mantenimiento constante del caudal de circulación, sin tener en cuenta las variaciones de presión en el líquido. Sobre el lado de alimentación de la caja del regulador, va colocada una placa con un orificio y la caída de presión a través del mismo es derivada, sobre el lado de alta presión, hacia un fuelle cerrado colocado en la caja. Sobre el lado de baja presión, la circulación continúa por una válvula de doble pulsación conectada al fuelle. El fuído de la cañería de alimentación, frente a la placa con orificio, es derivada hacia la cámara del fuelle. En funcionamiento, la diferencia de presión entre el exterior y el interior del fuelle, hace que el mismo se mueva a una posición de equilibrio. Como va conectado al vástago de la válvula, sobre el que no ejerce presión, la válvula se abre o se cierra de acuerdo a un aumento o una disminución de la circulación corriente arriba. De esta manera, la posición de la válvula es modificada automáticamente de forma de mantener constante el caudal del líquido, sin tener en cuenta los cambios de presión. Los fabricantes afirman que este instrumento mantiene una exactitud de más o menos el 1% y que reacciona a las variaciones del caudal en unos pocos segundos. Las piezas del aparato, en caso de necesitarse, pueden hacerse de materiales convenientes para su empleo en líquidos corrosivos.

ACTIVIDAD QUIMICA LOCAL

Premio Luis C. Guglielmelli

1º El premio "Luis C. Guglielmelli", creado por la Asociación Química Argentina por suscripción entre sus colegas, amigos e instituciones a las que él ha pertenecido se otorgará cada dos años al mejor trabajo de química orgánica, incluso tesis, realizado en el país por alumnos de universidades nacionales que no posean un título superior en alguna de las especialidades de la química, durante cada período. Si el trabajo es inédito la Asociación se reserva el derecho de su publicación.

2º Dicho premio, que no podrá ser dividido, consistirá en un diploma y la suma de los intereses devengados durante aquel período de tiempo por el capital de \$ 3.000, invertidos en títulos nacionales, que constituyen la base del premio y completados hasta la suma de \$ 1.000 por la Asociación Química Argentina. El diploma de referencia llevará el nombre del premio, el del beneficiado, el título del trabajo y la fecha en que es otorgado el premio.

3º Los trabajos (cinco ejemplares) deberán ser presentados a la Secretaría de la Asociación Química Argentina antes del 1º de julio del año en que se discierna el premio, con una solicitud firmada por el o los autores.

4º Es condición expresa que tales trabajos no hayan sido presentados anteriormente en ningún concurso de índole análoga.

5º El Jurado encargado de discernir el premio, estará constituido por cuatro miembros designados por la Comisión Directiva de la Asociación Química Argentina y será presidido por el Presidente de la misma. Será nombrado en el mes de julio del año correspondiente al que se discierna el premio y deberá expedirse dentro de los sesenta días de designado por voto escrito y fundado. Para su decisión será requisito mínimo la simple mayoría de los miembros integrantes. Su fallo será inapelable.

6º El Jurado, al dar por terminada su misión, elevará a la Comisión Directiva una nota explicativa de las razones que han decidido su elección, a la que agregarán sus actuaciones y los votos fundados de sus miembros.

7º En el caso excepcional de que por alguna circunstancia muy particular, no fuese adjudicado el premio, el importe del mismo se destinará al fomento de la biblioteca de la Asociación.

8º El premio será acordado los años pares y se entregará en acto público.

9º Todo candidato que opte al premio acepta, al presentar su trabajo, las condiciones del presente reglamento.

ASOCIACION ARGENTINA-ALEMANA PARA EL INTERCAMBIO CIENTIFICO Y TECNICO

En diciembre de 1953 se ha constituido una entidad con tal fin, auspiciada por conocidas personalidades de uno y otro país. Las adhesiones a esta Asociación se deben dirigir a la calle Cerrito 734, 1º piso, Capital.

CURSOS EN EL INSTITUTO CATOLICO DE CIENCIAS

En este instituto se vienen desarrollando una serie de cursos y conferencias sobre diversos temas científicos entre los que destacamos: el Curso de "Termodinámica teórica y aplicada" dictado por el Dr. Isnardi, "Matemática Aplicada", por el Dr. Jorge Staricco, "Mesones y naturaleza de las fuerzas nucleares" por el Dr. José Balseiro, y "Los problemas de la geometría moderna", a cargo del Dr. Luis Santaló.

Este instituto tiene su sede en la calle Carlos Pellegrini 1535.

NOTICIAS DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

Cursos a dictarse

"Análisis Inorgánico por absorción", a cargo del Dr. Ricardo Bach se dictará los martes a las 19 horas a partir del 31 de agosto, "Estudio del Trabajo", a cargo del Dr. F. Capra, y "Algunos temas de Fisicoquímica de proteínas", a cargo del Dr. Naum Mittelman, se dictarán en breve.

SE OTORGO UNA DISTINCION AL DOCTOR VENANCIO DEULOFEU

El jurado encargado de adjudicar el premio "Juan J. Kyle", para el año 1948, decidió el mismo en favor del doctor Venancio Deulofeu, personalidad vastamente conocida en el ambiente científico local y extranjero por su relevante actividad en la docencia y en la investigación. Este premio se otorga cada cuatro años a un argentino que, por su obra en beneficio de cualquiera de las ramas de la química pura o aplicada, haya contribuido en una forma evidente al progreso de la misma.

NUEVO ANIVERSARIO DE LA ASOCIACION QUIMICA ARGENTINA

El 29 de julio se celebró el 42 aniversario de la Asociación Química Argentina, organizándose con ese motivo una cena de camaradería en el club Sirio Libanés.

RESUMENES DE TESIS

596. SARA COLL. — Determinación colorimétrica de Arsénico en aguas. (Dr. Alcides Cattáneo).

El presente trabajo tiene por objeto determinar algunos detalles para mejorar un proceso analítico recientemente estudiado: el método de absorción y oxidación de Hidrógeno arseniado y su transformación ulterior en complejo arseno-molibdico en medio sulfúrico.

Se ha estudiado el método en sí tomando como base la absorción y oxidación de la arsenamina por hipobromito de sodio e hidróxido de sodio y se ha modificado la técnica sustituyendo el hipobromito alcalino por el producto comercial llamado Perclorón.

597. JUAN W. FULD. — Estudio del método Kallman Pristers para la determinación de Estaño, Antimonio y Bismuto (Dr. Eduardo García).

Este trabajo comprende los siguientes puntos:

- 1) Métodos de análisis más empleados para su separación y determinación.
- 2) Metales extraños y su influencia desde el punto de vista analítico. Preparación y disolución de la muestra.
- 3) Estudio y discusión del método. Determinación de Sn., Sb., y Bi.
- 4) Determinación colorimétrica del Bi.
- 5) Ventajas e inconvenientes de los métodos estudiados. Se llega a las siguientes conclusiones:

1) El Sn. y el Sb., son arrastrados cuantitativamente por un precipitado MnO_2 en solución débilmente nítrica. En tal forma se separa del Cu, Ag, Pb y Zn que permanecen en solución; 2) Además del Sn. y del Sb precipitan el Bi, en parte el Fe, y trazas de Cu y Pb; 3) Sobre el precipitado puede determinarse el Sb por titulación con BrO_3K y el Sn por iodometría. Para ello se introdujeron algunas modificaciones en el modo de proceder del método empleado, debido a los inconvenientes anotados; 4) Se puede separar el Bi igualmente de los demás elementos por arrastre con MnO_2 y subsiguiente tratamiento con SO_4H_2 y polisulfuro de amonio. Finalmente hay que separarlo del Mn precipitándolo con OZn y se determina pesándolo como $ClOBI$. Este procedimiento no es recomendable; 5) La determinación colorimétrica del Bi con IK en medio débilmente nítrico es mucho más rápida, exacta y fácil que el método anterior.

599. FRANCISCO PEDRO MACCARIO. — Estudio acerca de la reacción entre el anión dicromato y el catión mercurioso. (Dr. Angel A. Bombelli).

Mediante este trabajo, que incluye la siguiente parte experimental:

- a) Preparación de sustancias y soluciones.
- b) Técnica empleada para la interacción química del catión Hg_2 con el anión Cr_2O_7 en diferentes medios.
- c) Estudios de los precipitados obtenidos.

Se llega a las siguientes conclusiones:

En soluciones de NO_3H en concentraciones N y N/10.000, de SO_4H_2 N y N/10.000 y de $CH_3.COOH$ 17 N y N/10.000 el anión dicromato reacciona con el catión mercurioso produciendo precipitado de cromato mercurioso neutro: CrO_4Hg_2 . A diluciones de los ácidos mencionados N/100 se observa en todos los casos, una disminución del pH de la solución y la precipitación requiere un exceso de los iones dicromato.

600. JUANA BURGO DE FORERO. — Determinación polarográfica del contenido en cobre de aguas (Dr. José Bach).

Se encara la posibilidad de un método polarográfico para la determinación de Cu en aguas, en forma conjunta con Zn. El presente estudio consta de una revisión bibliográfica de los trabajos realizados sobre la importancia higiénica del Cu, de los límites sucesivos impuestos para su presencia en agua y de la bibliografía de los métodos propuestos para determinación de Cu en agua.

Se dan los fundamentos teóricos del método polarográfico que se aplica y en particular el comportamiento del Cu complejoado. Se completa con una parte práctica.

601. DANIEL A. BASSI. — Espectros de Absorción de Azlactonas derivadas de los ácidos o- m- y p-nitrohipúricos. (Dr. Venancio Deulofeu).

Fueron determinados los espectros de absorción en visible y ultravioleta de Azlactonas preparadas por condensación de los ácidos o- m- y p-nitrohipúricos con diversos aldehídos. De las 53 azlactonas preparadas, 29 son sustancias nuevas que no figuran en la literatura.

Las curvas de absorción fueron efectuadas con soluciones 0.00005 molares en ácido acético.

Todos los compuestos presentan una banda de absorción en el visible entre 35 y 430 $m\mu$. Además las azlactonas derivadas del ácido p-nitrohipúrico presentan otra banda en el ultravioleta entre 260 y 310 $m\mu$.

Fue estudiada la influencia de los distintos sustituyentes en el núcleo bencilidénico de las azlactonas sobre el desplazamiento de las bandas con respecto a las azlactonas sin sustituyentes. Excepto para los grupos nitro en posiciones o- y m- en el núcleo bencilidénico como así también en el grupo acetoxi en posición m-, cuya acción es hipocrómica, todos los compuestos ejercen acción batocrómica. Se estableció el orden de influencia.

602. MARIA H. PRADINES. — Composición química de un aceite crudo de maní. (Dr. Pedro Cattáneo).

Se ha realizado el estudio de la composición química de ácidos grasos de un aceite de semilla de maní (Araquis Hypogaea, variedad blanca) cosechado

en el norte de Santa Fe y obtenido por presión en caliente (70 - 80 °C y 300 atm).

Se han determinado las principales características físico-químicas del aceite, verificándose un Índice de Iodo superior a lo registrado en la bibliografía para aceites de maní de otros países; como consecuencia de ello se comprueba que son superiores los índices de refracción y termosulfúrico.

Se sacan otras conclusiones que coinciden en un todo con el único análisis que registra la literatura sobre un aceite de maní argentino.

603. JORGE PUGLIESE. — Celda elemental y grupo espacial del diodo-dimetil telurio por los métodos roentgenográficos del cristal único (Ing. Ernesto Galloni).

Comienza con una descripción del método de preparación del compuesto empleado continuando con un estudio morfológico. Luego describe el estudio roentgenográfico que consta de los siguientes puntos:

Método del cristal giratorio; Método Weisemberg; Grupo espacial; Constantes de la Celda (método Weisemberg); Número de moléculas por Celda.

Finalmente saca las siguientes conclusiones:

1) Los cristales de Te (CH₃)₂Te pertenecen al grupo espacial C₅H₂.

2) Las constantes de la celda elemental son:

- a) $12,26 \pm 0,03 \text{ \AA}$
- b) $21,89 \pm 0,04 \text{ \AA}$
- c) $9,46 \pm 0,04 \text{ \AA}$
- d) $72^\circ 24' + 10'$

3) La celda elemental contiene 12 moléculas.

4) Es muy improbable que las 12 moléculas sean iguales.

605. ZAIDA E. VOLPE. — Estudio analítico-técnico del caucho de Guayule. (Dr. Eduardo García).

Se ha realizado el análisis químico en cauchos de guayule, variedad *Angustifolia*. Se han preparado mezclas con dichos cauchos y con caucho Hevea y realizado en ellos ensayos físicos comparativos.

Se han fabricado con mezclas de Guayule neumáticos cuya duración se ha comparado con la de los fabricados con Hevea.

De los resultados comparativos se deduce:

Es posible la sustitución del caucho Hevea por el de Guayule en la preparación de mezclas para la fabricación de distintos productos obteniéndose resultados técnicamente aceptables.

607. ROLANDO FONSECA. — Determinación conjunta de Sb y As, mediante cerimetría (Dr. José Bach).

El presente trabajo consiste en la determinación conjunta de As y Sb, mediante la cerimetría.

El punto final se ha determinado por potenciometría. Se ha tratado así de hallar un método sencillo, práctico y sobre todo rápido para el dosaje de As y Sb en metales, tierras, etc.

En esencia se trata de un proceso de óxido-reducción en virtud del cual el ion cerio tetravalente oxidado al As y Sb trivalentes a pentavalentes. Se realiza la observación por medio de un potenciómetro y llegado el punto final hay un aumento brusco del potencial del electrodo indicador (referido siempre a un

electrodo de potencial constante durante la reacción) que puede ser uno de calomel o diferencial.

608. LUIS F. BERTELLO. — Análisis rápido de bauxita en escala semimicro aplicado a su rendimiento industrial (Dr. Reinaldo Vanossi).

Se propone por primera vez un método de análisis rápido de bauxita en escala semimicro por ataque con sulfúrico en tubo de centrífuga durante 5 minutos a 250° C., lo que estandariza el método de modo que reproduzca los valores del rendimiento industrial de la bauxita, destinada a la fabricación de sulfato de aluminio, por el método de ataque directo con sulfúrico al 50 % sin ayuda de calor exterior.

609. DONATO BENTANCOR y ABEL QUARTINO. — Estudio sobre la solidez a los tratamientos húmedos de los colorantes sustantivos.

Se estudia el comportamiento a los tratamientos húmedos de los colorantes sustantivos empleados industrialmente para la tintura de las fibras celulósicas. Se analiza el mejoramiento que se logra en las solidez, por aplicación posterior a las fibras teñidas, de sustancias del tipo químico denominado en la industria textil catión activo.

Las mediciones físicas de reflexión luminosa de las tinturas realizadas en el trabajo, con cuyos datos se construyen las curvas de valoración, se efectuaron espectrofotométricamente.

Se acompañan tinturas ilustrativas, tablas y gráficos.

610. JORGE CARLOS LOPEZ. — Estudio químico del aceite esencial de *Salvia Sclarea* cultivado en la provincia de Buenos Aires (Dr. Montes).

Se confirmó la proporción media de porcentaje de acetato de linalilo y linalol, indicadas en la bibliografía y se reconocieron otros constituyentes.

612. MARCELO OSCAR BALISA. — Determinación de P en el Cu fosforoso (Dr. García).

De los métodos ensayados para atacar el metal, el más conveniente es el que utiliza NO₃H concentrado con agregado en caliente de solución de MnO₄K al 2% sin llevar a sequedad. La sustitución del MnO₄K por el Cr₂O₇K₂ da valores de P muy inferiores al máximo obtenido, además de impurificar el pirofosfato magnésico. La precisión entre la determinación de una misma experiencia que aún en los mejores métodos llegara a un error cercano al 0,1 % de P, podría explicarse por la heterogeneidad de la distribución de los fosfuros de Cu dentro de la masa del metal.

615. RODRIGUEZ PASQUES, RAFAEL H. — Estudio sobre la electrolisis del ácido 2-6 dihidro-o-ftálico (tentativa de obtención de un hidrocarburo isobencénico).

No se observó formación de ningún isobenceno en general ni del c-hexatrieno en particular. El principal producto de esta electrolisis en solución acuosa es el ácido benzoico. La formación del mismo resulta de la superposición de Walker y Shukla sufridas por

el ácido dihidro-o-ftálico. En el ánodo se producen O_2 y CO_2 . En el cátodo H_2 . Se estudió el influjo de diversos factores físicos y químicos sobre la electrolisis investigada.

617. ALBA A. SCALAMANDRE. — Dosificación de sulfatos urinarios por métodos volumétricos. (Dr. Guerrero).

Se utiliza tetrahidroquinona y rodizonato de Na como indicador externo. Para el trabajo en serie se obtienen resultados exactos y rápidos. Los reactivos y material son los comunes de laboratorio y del indicador se usa en cantidades pequeñísimas por lo que resulta económico su empleo. La tetrahidroquinona es superior en duración al ácido rodizónico y a igualdad de otras condiciones, es más recomendable.

618. HUBERTO BAUCKHAGE. — Análisis químico metalográfico y ensayo metálico de aleaciones

Al - Cu con distintos porcentajes de Cu, bajo diversos tratamientos térmicos. (Dr. Vanossi).

Se estudia el método con 4,8 y 12 % de Cu, se somete a distintos tratamientos térmicos y se estudia la estructura metalográfica y la resistencia mecánica del metal, trazándose las curvas respectivas.

619. HECTOR J. BARRAQUERO. — Determinación espectrofotométrica del V en aguas (Dr. Bach).

Análisis cuantitativo de un trabajo cualitativo hecho en tierras por el doctor Vanossi; en aguas de distintas zonas del país donde viene acompañado de As y es perjudicial.

El V combinado con oxina tratado con azida en medio clorofórmico se leía en el espectrofotometro; por la determinación de la transmisión y de acuerdo con la curva de concentración de V en la muestra análisis.

NOTICIAS DEL C. E. D. Q.

Lista de los Libros entrados durante el mes de agosto a la Biblioteca del C. E. D. Q.

PARTINGTON: Química General e Inorgánica.

ESTRADA: Termodinámica Técnica.

FIESER y FIESER: Química Orgánica.

GLASTONE: Elementos de Físico-Química.

MILLIKAN: Iones, Electrones (+ y -), Protones, Neutrones y Rayos Cósmicos.

FRANK: Introducción a Mecánica y Calor.

Introducción a la Óptica y Electricidad.

WINTON y WINTON: Análisis de Alimentos.

CHWOLSON: Traite de Physique. Tomos I, II y III.

WHEELAND: The Theory of Resonance.

HOUEL: Tablas de Logaritmos.

Publicaciones EN VENTA

EN EL

C. E. D. Q.

Apuntes de:

BROMATOLOGIA Y ANALISIS INDUSTRIALES
TOXICOLOGIA Y QUIMICA LEGAL
QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA
QUIMICA INDUSTRIAL 1er. CURSO

PROXIMAMENTE

Apuntes de:

FISICA 1er. CURSO
FISICA 2do. CURSO
FISICA ESPECIAL
QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA
ALGEBRA